



Número: 301/2003
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

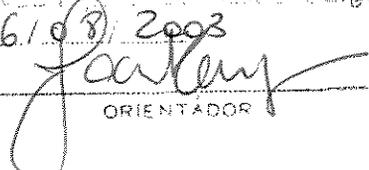
SHIRLEY PEREIRA SANTOS

ANÁLISE DE MATERIAIS EM SUSPENSÃO DE ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: AVALIAÇÃO DE MÉTODO

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências com
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências

Orientadora: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Este exemplar corresponde
redação final da tese defendida
por Shirley Pereira Santos
e aprovada pelo Conselho Julgador
em 26/08/2003


ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO

Agosto - 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

725600002

UNIDADE:	BC
Nº CHA: CAD:	T/UNICAMP Sa59a
V	EX
TOMBO BCI	56787
PROC.	16/11/04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	19/01/2004
Nº CPD	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IG - UNICAMP

CM00194029-3

bib id 309317

Santos, Shirley Pereira
Sa59a Análise de materiais em suspensão de águas por espectrometria de fluorescência de raios X: avaliação de método / Shirley Pereira dos Santos.- Campinas,SP.: [s.n.], 2003.

Orientadora: Jacinta Enzweiler
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Espectrometria de Raio X. 2. Fluorescência de Raio X. 3. Geoquímica. I. Enzweiler, Jacinta. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

AUTORA: Shirley Pereira Santos

ORIENTADORA: Profa. Dra. JacintaENZweiler

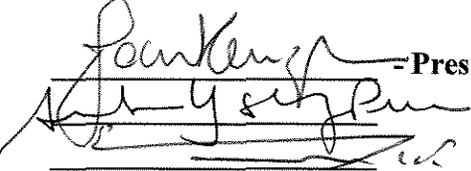
Aprovada em: 26/08/2003

EXAMINADORES:

Profa. Dra. JacintaENZweiler

Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira

Prof. Dr. Virgílio F. do Nascimento Filho

 - Presidente

Campinas, 26 de Agosto de 2003

DEDICATÓRIA

HONRAR LA VIDA

*No permanecer y transcurrir
no es perdurar no es existir
ni honrar la vida
hay tantas maneras de no ser
tanta conciencia sin saber, adormecida*

*Merecer la vida no es callar y consentir
tantas injusticias repetidas
Es una virtud, es dignidad
y es la actitud de identidad
más definida.*

*Eso de durar y transcurrir
no nos da derecho a presumir
porque no es lo mismo que vivir
honrar la vida.*

*No permanecer y transcurrir
no siempre quiere sugerir
honrar la vida
Hay tanta pequeña vanidad
en nuestra tonta humanidad enceguecida*

*Merecer la vida es erguirse vertical
más allá del mal, de las caídas
Es igual que darle a la verdad
y a nuestra propia libertad
la bienvenida.*

*Eso de durar y transcurrir
no nos da derecho a presumir
porque no es lo mismo que vivir
honrar la vida, honrar la vida,
honrar la vida.*

Eladía Blázquez

Dedico esse trabalho aos meus queridos pais, Seu Agenor e Dona Maria, e aos meus queridos irmãos Marco e Márcio, que são as pessoas mais maravilhosas e honradas deste mundo.

AGRADECIMENTOS

- ❖ À Professora Jacinta Enzweiler pela orientação, pelo incentivo, discussões e contribuições no desenvolvimento e conclusão deste trabalho.
- ❖ Ao Professor Bernardino pela amizade e atenção dispensada.
- ❖ À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.
- ❖ Ao meu grande amigo “é duro, mas, é verdade” William N. G. Gama que sempre esteve ao meu lado e me incentivou como ninguém. Te adoro!!!
- ❖ Ao Fernando (tá pobre ou tá rico?) e Felipe Calori (Coxas, um raro prazer).
- ❖ Ao meu namorado Alexandre (Flash) pela amizade, amor e carinho dedicado.
- ❖ A minha família, inteirinha. Ao Edu e toda família Lucílio. À família Ens.
- ❖ A todos os colegas do IG que tornam sempre tudo muito engraçado: Maira, Lucia, Sérgio, Dani, Aparecida, Azucena, Dailto, Alexandre, Porpeta, Venissa, Bienvenido, Cris e Ale, Irian e Juliano, Solange e Barata, Rosemary, Catarina, Monge, Carlos Tápia, Clarete, Emerson, Toninho, Claudinha, Ivanir, Sandra, Diego, Jimena, Eduardo, Clayton, Ingrid, Ana, Flávio, Valdirene, Juarez, Laércio, Eduardo, seu Aníbal, Ednalva, Paulão da Informática, D. Luzia, as meninas da biblioteca Márcia e Cássia, Juliana e todos amigos da Graduação, Filipini, Ricardo, Rúbia, Luciana, Ysbelet, Sergião Paulino e Claudenício, Hermelinda, Dani Scarpa, Tissoka, Carreira, Rodrigo, Jonas, o pessoal de Minas - Lucias e Messias.
- ❖ À galera da I-6, em especial ao Ro. À Nana e aos amigos do bar do Zé. Às grandes amigas, Regiane, Cíntia, Liana, Beatriz, Susana, Carol, Dani, Lu Gouveia, Renata, Elaine, Ângela, Cida, Lucilene e Célia. Ao pessoal da química de sempre McGiver, Cristiano, Márcia, Euler, Denise, Marcelo, Saulo, Nara, seu Zé, Tião, Alemão e Wagner. À Tonha, ao Vitachi e ao Berinha, pessoas essenciais de Barão. Aos queridos Jaime Balbino, Eneida e Tomas e aqueles almoços maravilhosos. Ao Eduardo Javier Ledesma pela amizade e conselhos acertados. Ao trio ternura, Bichão, Espiga e Cepacol. Ao João e ao Valquírio. Aos amigos do Gatti em especial ao Niguita. Ao Takeu e ao Robert, que de certa forma foram um incentivo. Aos saudosos Ubaldo e Jayme (que perda).

Adoro as coisas simples. Elas são o último refúgio de um espírito complexo.

Oscar Wilde

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA
AGRADECIMENTOS
EPÍGRAFE
LISTA DE TABELAS
LISTA DE FIGURAS
RESUMO
ABSTRACT

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO

1.1 Material Particulado em suspensão presente em águas

1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

1.2.1 Instrumentação

1.2.2 Interferências

1.2.3 Cálculo de intensidades teóricas

1.2.4 Modelos matemáticos em FRX

1.2.5 Métodos analíticos empregados na FRX

1.2.6 Dependência da espessura da amostra em FRX

2 OBJETIVO

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

3.2 Desenvolvimento experimental

3.2.1 Preparação das amostras depositadas nos filtros

3.2.2 Medida das amostras no espectrômetro	21
3.2.3 Calibração	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Filtros e método de filtração empregado	26
4.2 Rotina de análise	27
4.3 Leitura do branco e interferências externas	29
4.4 Análise dos materiais de referência e avaliação dos resultados	32
4.5 Análise de amostras	38
4.5.1 Amostras do rio Atibaia	41
4.5.2 Amostras do rio Ribeira	43
4.6 Amostra de caulim	46
5 CONCLUSÕES	48
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Erros sistemáticos associados à equação	15
Tabela 1.2 Razão entre as intensidades I_t/I_∞ em função de k	15
Tabela 3.1 Materiais de referência empregados na calibração do espectrômetro	19
Tabela 3.2 Parâmetros instrumentais utilizados no espectrômetro de FRX	23
Tabela 4.1 Resultados analíticos de dois filtros contendo o material de referência certificado GSD-8, calculados com e sem normalização e comparados os valores recomendados e a sua incerteza associada	28
Tabela 4.2 Resultados obtidos com pastilha de cera sobre o filtro	30
Tabela 4.3 Resultados obtidos com porta amostra de Al	31
Tabela 4.4 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-3	32
Tabela 4.5 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-5	33
Tabela 4.6 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-8	33
Tabela 4.7 Resultados obtidos em duas amostras do material de referência GSD-11	34
Tabela 4.8 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-12	35
Tabela 4.9 Composição química para uma amostra natural do vale do Ribeira	39
Tabela 4.10 Resultados da análise de sedimentos em suspensão do rio Atibaia	42
Tabela 4.11 Concentração de sólidos em suspensão para amostras do rio Ribeira	44
Tabela 4.12 Resultados da análise das amostras do rio Ribeira por FRX	45
Tabela 4.13 Resultado da análise da amostra de caulim	46

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1.1 Emissão fluorescente primária de uma espécie	7
Figura 1.2 Emissão fluorescente primária de uma espécie	10
Figura 1.3 razão I_t/I_∞ em função de k	16
Figura 3.1 Aparato de filtração	20
Figura 3.2 Membrana filtrante	20
Figura 4.1 Localização do Município de Paulínia	41
Figura 4.2 Localização do vale do rio Ribeira	43



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**ANÁLISE DE MATERIAIS EM SUSPENSÃO DE ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: AVALIAÇÃO DE MÉTODO**

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Shirley Pereira Santos

Tipicamente, análises de águas em sistemas naturais são realizadas após a filtração por membrana com diâmetro de poro de 0,45 μm . O material particulado em suspensão retido durante a filtração, que na maior parte dos casos é descartado sem ser analisado, é de grande interesse, pois, permite avaliar diversos parâmetros de meios aquáticos. Dentre eles, os mais importantes são a quantidade e a composição de material transportado. Uma característica do material particulado em suspensão é sua grande capacidade de retenção de espécies químicas e, por isto, o destino maior parte dos metais presentes em sistemas aquáticos está associado com o destes sedimentos.

Neste trabalho desenvolveu-se um método para analisar diretamente o material particulado depositado nos filtros, utilizando-se a espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda, e correção de efeitos matriz baseados em parâmetros fundamentais. Uma calibração dedicada foi preparada, empregando como padrões materiais de referência certificados de sedimentos e solos, depositados em filtros. Da mesma forma, avaliou-se a exatidão dos resultados, os quais demonstraram ser possível a determinação quantitativa de elementos maiores e a semi-quantitativa de elementos-traço nos materiais estudados, indicando que o método proposto é adequado quando se deseja monitorar e estudar ambientes aquáticos, pois é simples e rápido. Amostras de material particulado em suspensão de água coletada em dois rios foram analisadas. Os resultados finais dependem da composição global da amostra, isto é, do tipo e concentração dos elementos (p.ex., C, H, N) presentes no material particulado e não dosados na FRX. Se conhecidos, estes componentes podem ser informados durante os cálculos. O método também pode ser adaptado para analisar pequenas quantidades de materiais pulverizados, insolúveis em água.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**ANALYSIS OF SUSPENDED PARTICULATE MATTER FROM WATERS BY X-R
FLUORESCENCE SPECTROMETRY: METHOD ASSESSMENT**

ABSTRACT

MASTER SCIENCE DISSERTATION

Shirley Pereira Santos

Typically, analyses of waters in natural systems are carried out after filtration on membrane diameter of pore of 0.45 μm . The suspended particulate material retained during the filtration, which is discarded without analysis in most cases, is of great interest because it can be used to evaluate important parameters of aquatic media. The most important are the quantity and composition of transported sediments. A characteristic of suspended particulate material is its great capacity of retention of chemical species; for this reason these sediments control the fate of metals in aquatic systems. In this work, a method was developed to analyze the suspended particulate material deposited on filters, directly by wavelength dispersive fluorescence spectrometry (WD XRF). Matrix corrections were based on the so called fundamental parameters. A dedicated calibration was prepared, using as standards certified materials of sediment and soils, deposited on filters. In the same way, the accuracy of the method was evaluated and results show that major elements can be determined quantitatively while for results of trace elements should be considered semi-quantitative. The method is simple and fast, and is indicated for aquatic environment studies. Samples of suspended particulate material from waters collected in two rivers were analyzed. The final results depend on the global composition of the sample, that is, of the type and concentration of the elements (K, N) present in the suspended particulate material and not measured by XRF. If these components are known they can be informed during the calculations. The method also can be adapted to analyze small amounts of insoluble powdered materials.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Material Particulado em suspensão presente em águas

Um dos interesses analíticos em sistemas aquáticos é descrever como variam as concentrações de elementos químicos em seus domínios. A ocorrência e distribuição das espécies químicas nestes sistemas são influenciadas pelo seu fracionamento entre os sedimentos de fundo, os particulados em suspensão e a fase aquosa. A maior parte dos estudos envolvendo sistemas aquáticos está voltada para a fase aquosa e sedimentos de fundo, enquanto o material particulado em suspensão raramente é caracterizado.

Material particulado em suspensão (MPS) em águas naturais é uma mistura de detritos orgânicos e inorgânicos, óxi-hidróxidos de ferro e manganês, argilominerais, carbonatos, fitoplâncton, zooplâncton, bactérias e outras partículas retidas por um filtro de 0,45 µm de diâmetro de poro (Ödman *et al.* 1999). Este critério é utilizado para se distinguir o material particulado e o dissolvido em águas, isto é, considera-se o que material dissolvido é o que passa através de um filtro de membrana de 0,45 µm de diâmetro de poro, e, o particulado é o que fica retido por essa membrana (Morrison & Benoit 2001). Essa definição não considera colóides orgânicos e inorgânicos menores que esse diâmetro, também presentes em suspensão nas águas naturais (Stumm 1992).

A composição do MPS é determinada não somente pelos minerais e matéria orgânica constituintes primários, mas, também de elementos e compostos adsorvidos sobre a superfície destas partículas oriundos de fontes distintas (Ödman *et al.* 1999). Em todos os ambientes aquáticos (lagos, rios, estuários, oceanos e águas profundas) traços metálicos, elementos maiores, ácidos húmicos e fúlvicos, contaminantes orgânicos e inorgânicos, podem se associar com o MPS por processos físico-químicos, como adsorção (Ingri & Widerlund, 1994, Chakravorty & Grieken 1986), ou por ação biológica (Lartiges *et al.* 2001, Warren & Haack 2001), particularmente de bactérias e algas. A composição das partículas em suspensão pode variar conforme a região, com o tempo e com o clima; a variação no tamanho destas partículas também é grande (Morel & Hering 1993) bem como sua concentração (Grassi *et al.* 2000).

Os sedimentos em suspensão são, muitas vezes, os principais responsáveis pelo transporte de metais em sistemas aquáticos (Lofts & Tipping 1998, Harvey & Linton 1984). Windon *et al.*

(1991) reportaram que uma média de 62, 49, 90 e 80% de Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente, que são carregados em rios da costa leste dos Estados Unidos, estão na fase sólida em suspensão. O transporte de espécies particuladas representa um dos principais caminhos nos ciclos biogeoquímicos para traços contaminantes (Turekian 1977).

O material particulado em suspensão é um fator que deve ser considerado, portanto, quando se deseja avaliar o potencial de impacto ambiental no meio aquático, pois ele pode conter uma variedade de contaminantes e, que estão em constante inter-relação com a fase líquida e organismos (Fostner 1983).

O material particulado em suspensão interage com a fase líquida principalmente por meio de processos de sorção (Bourg 1988, Salomons & Forstner 1984). Como ocorrem na maioria dos ambientes aquáticos e em quantidades significativas, os óxi-hidróxidos são provavelmente o principal grupo que influencia o comportamento de metais em águas naturais (Smith 1999, Chakravorty & Grieken 1986), embora a matéria orgânica, microorganismos, argilas e outros óxidos, também possuam capacidade de retenção.

Dependendo da concentração relativa e forma de contato, as reações de sorção podem incluir: adsorção; precipitação superficial; co-precipitação. Estes processos podem atuar simultaneamente e a distinção entre eles difícil e necessita de métodos analíticos com resolução em escala molecular (Karthikeyan *et al.* 1999). Numerosos trabalhos de sorção de metais em ambientes aquáticos estão disponíveis na literatura, nestes trabalhos, a adsorção é o processo de sorção mais estudado (Hettipathirana *et al.* 2001, Karthikeyan *et al.* 1999, Crawford *et al.* 1997).

A sorção de íons sobre a fase particulada envolve predominantemente interações eletrostáticas (não específica) ou químicas (específicas). A carga superficial dos minerais controla os processos de sorção não específica e a sorção ocorre por meio de atração eletrostática. Diz-se que os sorvatos formam complexos de esfera externa com a superfície mineral, porque os íons sorvidos mantêm a sua esfera de hidratação. A sorção não específica também é chamada de adsorção física. Na sorção específica há ligação química de um sorvato com sítios da superfície mineral e diz-se que os sorvatos formam complexos de esfera interna com a superfície mineral. A sorção específica pode resultar em uma inversão da carga superficial, o que implica que íons sorvidos especificamente são capazes de superar a repulsão eletrostática. A sorção específica é chamada também de adsorção química.

Muitos estudos têm demonstrado que o pH é a principal variável na reação de sorção sobre óxidos (Karthikeyan *et al.* 1999, Crawford *et al.* 1997, Swallow *et al.* 1980). A sorção de cátions sobre oxi-hidróxidos, por exemplo, é mínima quando o pH é baixo e aumenta com o aumento deste. O pH da solução diminui quando os cátions adsorvem sobre a superfície, sugerindo uma troca com um ou mais prótons dos sítios superficiais (Brown *et al.* 1995). A temperatura também pode afetar os processos de sorção em diversos fatores: a especiação dos solutos, a carga superficial do material sorvente e o grau de hidratação dependem da temperatura (Smith 1999). Com base nestas informações, podemos concluir que as variações de temperatura e variações no pH (causadas por atividades naturais ou antropogênicas), em águas, podem influenciar reações de sorção de metais no meio natural e com isso alterar a sua composição.

Embora seja extremamente difícil reproduzir condições reais do meio natural, diversos modelos têm sido usados, a partir de dados experimentais, para descrever processos de sorção. Entre eles, o coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição (K_d) é usado para descrever o fracionamento de metais entre a fase sólida e a solução (Lu Y. & Allen H.E. 2001). O K_d é razão entre quantidade da espécie adsorvida por massa do adsorvente pela quantidade de sorvato restante em solução. O coeficiente é válido somente para certas condições e não pode ser extrapolado para outros sorventes, sorvatos ou condições aquosas (pH, força iônica, etc) (Smith 1999). Outros métodos muito utilizados em estudos de sorção de íons aquosos sobre sólidos, são medidas da transferência de espécies aquosas em função do pH à temperatura e pressão constantes, para a superfície do sólido. As curvas que representam esta transferência são chamadas de isotermas de adsorção (Brown *et al.* 1995). Esses modelos têm ajudado na descrição de ligações de prótons e metais com o material particulado em suspensão, enfatizando a importância destes particulados em meios aquáticos na retenção de espécies metálicas.

A preservação de sistemas aquáticos é ambientalmente relevante. O conhecimento da composição dos sólidos em suspensão, que influenciam diretamente a composição e a qualidade das águas, é necessário para a compreensão dos processos geoquímicos envolvidos nestes sistemas bem como para a sua preservação.

Apesar da importância do material particulado em suspensão, poucos estudos analíticos de determinação quantitativa foram realizados sobre eles e a maior parte envolve digestão do material e determinação por ICP-OES (Hinrichs *et al.* 2002, Sujatha *et al.* 2001, Ödman *et al.* 1999). Esse tipo de análise muitas vezes é lento e exige muito cuidado por parte do analista, para

que não ocorram problemas tanto com a manipulação da amostra quanto com a determinação instrumental.

Quando meios aquáticos são estudados, freqüentemente somente a fase dissolvida é analisada, enquanto o material retido normalmente é descartado. A análise deste material permitiria uma visão geral do meio. Uma possibilidade é utilizar a fluorescência de raios X, já que, esta é uma técnica de análise multielementar que pode ser aplicada diretamente em amostras sólidas, sem a necessidade de uma preparação muito complexa e ter boa reprodutibilidade.

1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), utiliza radiação primária proveniente de um tubo de raios X para excitar os elementos presentes na amostra. O feixe policromático de raios X (tubo), é absorvido pela amostra e provoca a ionização de elétrons dos níveis mais internos dos elementos presentes. Durante o relaxamento, as vacâncias criadas são preenchidas por elétrons das camadas mais externas e a diferença de energia entre as camadas é emitida. Estas emissões são características para cada elemento e transição eletrônica. Elas são usadas na identificação dos elementos presentes sendo sua intensidade proporcional à concentração.

1.2.1 Instrumentação

A técnica de FRX apresenta uma grande variedade de espectrômetros, que se diferenciam pelo modo de excitação ou pela configuração do equipamento. Podemos dividi-los em três categorias principais (Jenkins R. 1999):

- Comprimento de onda dispersivo
- Energia dispersiva
- Especiais:

Reflexão total

Fonte de radiação síncrotron

Indução por partículas

Os espectrômetros de comprimento de onda dispersivo (WDXRF) normalmente são instrumentos do tipo monocanal, isto é, os diversos comprimentos de onda emitidos pelos elementos de interesse, são separados por cristais analisadores e, em seguida, detectados. A separação baseia-se na lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) e, portanto, o cristal é angularmente posicionado para coletar dado comprimento de onda. As medidas dos elementos de interesse são efetuadas seqüencialmente. Instrumentos multicanal apresentam um conjunto de cristais e detectores usados em medidas simultâneas. Portanto, o cristal analisador atua como uma rede de difração, dispersando o feixe policromático proveniente da emissão da amostra, difratando cada comprimento de onda característico a um ângulo específico (Jenkins R. 1999).

Nos espectrômetros de energia dispersiva (EDXRF) a maior parte dos instrumentos é multicanal e consiste de duas unidades básicas: a fonte de excitação e sistema de detecção. A detecção geralmente é feita por um detector semicondutor de Si(Li) que atua como agente de dispersão (Birks 1969).

Os espectrômetros especiais são uma alternativa para analisar amostras de cunho específico e para contornar problemas encontrados nos instrumentos comerciais que apresentam baixa sensibilidade (Nagata 2001).

A fluorescência de raios X com reflexão total (TXRF) é uma variação do EDXRF, entretanto, o feixe incidente do tubo atinge a amostra com um ângulo muito pequeno. A radiação emitida é detectada por um detector de Si(Li) colocado perpendicularmente e bem próximo da amostra (cerca de 5 mm), possibilitando que um número maior de fótons seja coletado. Neste equipamento, a amostra deve ser apresentada na forma de um filme amorfo, depositado em um suporte opticamente plano e limpo, quase todos os fótons são absorvidos pela espécie e o background, que ocorre devido ao espalhamento provocado pela amostra, praticamente desaparece (Klockenkämper R. & Bohlen A. 1992, Knöchel 1990).

Na fluorescência de raios X com fonte de radiação síncrotron (SRXRF), a radiação síncrotron substitui fontes convencionais de excitação da amostra. Isso melhora substancialmente os limites de detecção das análises devido a propriedades inerentes desta radiação (por exemplo, feixe mais intenso do que fontes tradicionais com distribuição contígua de energia e altamente colimado, o que, permite análise de amostras de tamanho reduzido). Um aumento de sensibilidade pode ser conseguido pelo acoplamento da técnica de TXRF (Knöchel 1990).

A fluorescência de raios X induzida por partículas (PIXE) possui uma fonte de excitação gerada por um acelerador de partículas (Acelerador de Van de Graaff) que produz partículas alfa ou prótons carregados responsáveis pela excitação da amostra. A maior intensidade e facilidade do feixe produzido pelo acelerador são responsáveis por uma maior sensibilidade nas análises, pois, produzem uma menor radiação de fundo (Knöchel 1990).

1.2.2 Interferências

Em geral, a técnica de fluorescência é susceptível a três tipos de interferências (Nagata *et al.* 2001): 1) interferência que se relaciona com a falta de heterogeneidade da amostra (esse tópico será abordado adiante no capítulo de resultados e discussão). 2) interferência espectral, representada pela sobreposição de linhas de emissão – esse tipo de interferência pode ser corrigida escolhendo-se linhas analíticas alternativas, por separação química da amostra ou por métodos matemáticos como deconvolução espectral ou calibração multivariada. 3) Efeito matriz: a emissão fluorescente causada na amostra pela radiação proveniente do tubo é chamada de fluorescência primária (P_i) que é característica de cada transição, e, é usada na identificação das espécies químicas presentes. Todavia, essa emissão fluorescente P_i , pode ser reabsorvida pela amostra e provocar uma fluorescência secundária (S_i), e, se esta for também absorvida e excitar outros elementos, tem-se a fluorescência terciária. As fluorescências secundária e terciária são responsáveis pela perda de sinal analítico devido à absorção (é o chamado efeito de absorção), e, pelo aumento de sinal devido à emissão provocada pela absorção de radiação característica (é o efeito de intensificação). Esses fenômenos são chamados de efeitos de matriz ou efeitos interelementares. Em decorrência destes efeitos, a intensidade emitida pode não se correlacionar diretamente com a concentração. Entretanto, como os efeitos de matriz são sistemáticos e previsíveis, vários métodos foram propostos para corrigi-los (Nagata *et al.* 2001). Os mais utilizados são os métodos matemáticos baseados em princípios físicos ou parâmetros fundamentais, os empíricos (Huang 1991) e os que utilizam a radiação espalhada pela amostra. Poucos dados têm aparecido na literatura sobre a contribuição relativa da fluorescência terciária sobre o total da intensidade emitida, o que se observa é que ela alcança um máximo de 3% em alguns casos específicos (Lachance & Claisse 1998).

1.2.3 Cálculo de intensidades teóricas

Muitos autores têm contribuído para derivação de expressões teóricas para emissões fluorescentes. Essas expressões são importantes porque é a partir delas que os métodos analíticos para espectrometria de fluorescência de raios X são desenvolvidos. Aqui, vai ser apresentada a derivação de uma expressão simplificada para fluorescência primária com enfoque nos parâmetros que devem ser considerados no desenvolvimento deste tipo de expressão, seguindo o desenvolvimento feito por Lachance e Claisse (1998). A Figura 1.1 representa esquematicamente os componentes que participam do cálculo das emissões fluorescentes primárias (P_i):

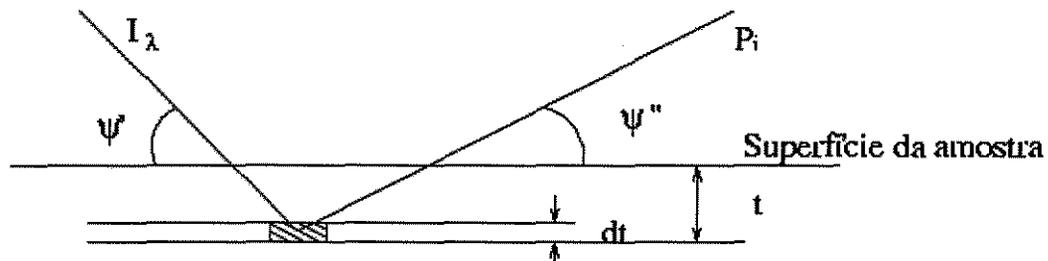


Figura 1.1 Emissão fluorescente primária de uma espécie (Lachance & Claisse 1998)

Aqui, considera-se que se está trabalhando com uma espécie homogênea, lisa e infinitamente espessa com respeito às emissões fluorescentes, e, que o elemento i se encontra numa camada dt localizada em uma profundidade t dentro da amostra. O feixe incidente, I , é assumido como paralelo e atinge a superfície com um ângulo ψ' e que as radiações emergentes sejam emitidas com um ângulo ψ'' definido pelo colimador. O feixe incidente com um comprimento de onda λ , designado por I_λ , será atenuado pela espécie até alcançar a camada dt . Portanto, será uma fração de I_λ , chamada I_v , que vai chegar até dt . I_v é dado por:

$$I_v = I_\lambda \exp(-\mu_{s\lambda} \rho t \csc \psi') \quad (1.1)$$

Onde, $\mu_{s\lambda}$ é o coeficiente de atenuação de massa da amostra e $t \csc \psi'$ é caminho percorrido pelo fóton incidente.

As intensidades emitidas por um analito na camada dt vão depender do produto de dois fatores I e II:

I – da fração de I_V absorvido pelo analito na camada dt , que é dada por:

$$\text{Fração absorvida} = C_i \mu_i \rho dt \csc \psi' \quad (1.2)$$

II – da fração das radiações incidentes que levem à emissão fluorescente de uma linha característica λ_i de um elemento i . Esta fração, chamada fator de excitação, é representada por p_{λ_i} , é o produto de três probabilidades:

$$p_{\lambda_i} = J_x f_x \omega \quad (1.3)$$

Onde, J é a probabilidade de que as radiações incidentes ejetem um elétron de um dado nível, também é chamado de fator salto de absorção; f é a probabilidade de uma linha ser emitida dentro de uma série e ω é a produção fluorescente e refere-se à probabilidade de que a energia fóton resulte em fluorescência característica.

Portanto, a intensidade da linha característica gerada na camada dt , representada por I_c é:

$$I_c = I_V C_i \mu_i p_{\lambda_i} \rho \csc \psi' dt \quad (1.4)$$

Levando-se em consideração que a radiação emitida que alcançará a superfície será atenuada, a radiação emergente, I_e , será dada por:

$$I_e = I_c \exp(-\mu_{s\lambda_i} t \csc \psi'') \quad (1.5)$$

onde, $t \csc \psi''$ é o caminho percorrido pela radiação emergente até a superfície.

Os fótons característicos são emitidos em todas as direções, a fração emitida na direção do colimador será dada por $\Omega/4\pi$, onde Ω é o ângulo sólido formado pelo colimador.

Combinando todos os fatores descritos podemos derivar uma expressão para radiação fluorescente primária (P_i) a partir de uma fonte de irradiação monocromática, de comprimento de onda λ , de um elemento i em uma amostra de espessura t . Assim temos P_i dada por:

$$dP_{i\lambda} = I_{\lambda} C_i \mu_i \rho \csc \psi' \Omega/4\pi \exp(-\mu^*_s \rho t) dt \quad (1.6)$$

Integrando-se a expressão de $t = 0$ até $t = \infty$ e re-arranjando os termos, podemos escrever P_i para uma amostra infinitamente espessa:

$$P_{i\lambda} = I_{\lambda} p_{\lambda i} \Omega/4\pi \csc \psi' (C_i \mu_i / \mu^*_s) \quad (1.7)$$

Como $p_{\lambda i}$ é constante para as linhas características de um elemento, e, $\Omega/4\pi$ e $\csc \psi'$ também são constantes, podemos simplificar ainda mais a expressão para fluorescência primária:

$$P_{i\lambda} = I_{\lambda} G_i (C_i \mu_i / \mu^*_s) \quad (1.8)$$

Onde,

$$G_i = p_{\lambda i} \Omega/4\pi \csc \psi' \quad (1.9)$$

Para uma fonte policromática podemos chegar a uma expressão integrando para todo o comprimento de onda, resultando em:

$$P_{i\lambda} = G_i C_i \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} (I_{\lambda} \mu_{i\lambda} / \mu^*_s) d\lambda \quad (1.10)$$

Para fluorescência secundária e terciária, pode-se derivar uma expressão teórica de forma análoga. No caso da fluorescência secundária, por exemplo, há duas camadas envolvidas (Figura 1.2), a camada dt_1 na qual um elemento j emite radiação que leva ao efeito de aumento e a camada dt_2 na qual o elemento i sofre aumento. Para o cálculo da intensidade fluorescente secundária teórica deve-se considerar a atenuação do feixe incidente pela camada dt_1 ; a intensidade P_j emitida por essa camada (calculada de forma análoga a P_i); as intensidades que alcançam dt_2 ; as intensidades emitidas pelo elemento i e a atenuação destas até atingir a superfície.

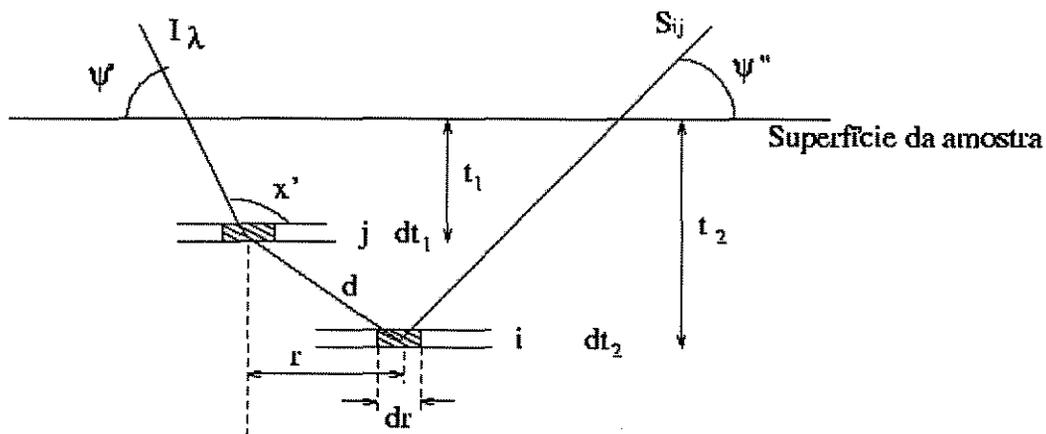


Figura 1.2 Emissão fluorescente primária de uma espécie (Lachance & Claisse 1998)

Desta maneira, para um dado comprimento de onda λ de uma fonte incidente monocromática, a intensidade emitida pelo elemento i devida à excitação provocada pelas radiações características do elemento j , em uma espécie infinitamente espessa é dada por $S_{ij\lambda}$:

$$S_{ij\lambda} = G_i C_i (I_\lambda \mu_{ij\lambda} / \mu_s^*) e_{ij\lambda} C_j \quad (1.11)$$

onde $e_{ij\lambda} = (e' + e'') \lambda_j$ com:

$$e' = \frac{I}{\mu's} \ln \left(1 + \frac{\mu's}{\mu s \lambda i} \right) \quad (1.12)$$

$$e'' = \frac{I}{\mu''s} \ln \left(1 + \frac{\mu''s}{\mu s \lambda i} \right) \quad (1.13)$$

É importante lembrar que mais de uma linha do elemento j pode levar ao aumento. Assim, o aumento total é dado pela soma de cada linha individual.

Verifica-se, desta maneira, que é possível quantificar as intensidades fluorescentes usando expressões matemáticas derivadas teoricamente em função da composição da espécie ($C_i, C_j \dots C_n$), de parâmetros instrumentais (I_λ, Ω, ψ' e ψ'') e parâmetros fundamentais ($\mu, J, \omega, f, \lambda$).

Os modelos matemáticos usados para corrigir os efeitos de matriz em FRX utilizam essas expressões; na prática, são desenvolvidos métodos dedicados, algumas vezes com simplificações, os quais são aplicados por meio de programas computacionais.

1.2.4 Modelos matemáticos em FRX

Desde o início dos anos 50 a FRX é usada extensivamente para análise quantitativa de uma variedade de materiais por ser uma técnica rápida, não destrutiva, precisa e acurada. Métodos matemáticos geralmente têm sido empregados para fazer as necessárias correções dos efeitos de matriz. Os métodos mais utilizados são os dos parâmetros fundamentais (MPF) e dos coeficientes de influência empíricos (MCI) (Huang 1991).

O MCI usa uma simples aproximação das equações teóricas de intensidade-concentração da FRX e a precisão do método recai sobre as equações e os padrões utilizados (Huang 1991). Baseia-se na determinação de coeficientes numéricos capazes de corrigir o efeito de cada elemento da matriz na resposta do elemento de interesse. Estes coeficientes são determinados a partir de algoritmos que contém informações de parâmetros instrumentais (Nagata *et al.* 2001).

Existem diversos algoritmos que podem calcular os coeficientes de influência (formalismo de von Hamos, Beattie e Brissey, Lachance e Traill, Claisse, Rosseau, Jongh, etc) (Lachance & Claisse 1998), o que tem contribuído para gerar uma certa confusão quanto ao nome e a nomenclatura dos coeficientes de influência (Nagata *et al.* 2001).

Grande parte do sucesso da utilização dos coeficientes de influência na resolução de efeitos interelementares está relacionada com a obtenção de coeficientes numéricos confiáveis e representativos do processo interferente, o que é, extremamente dificultado em matrizes complexas ou ainda de composição não claramente definida (Nagata *et al.* 2001). Coeficientes confiáveis podem ser conseguidos somente no contexto de espécies de composição conhecida, ou seja, os coeficientes de influência são função da composição da amostra, conseqüentemente, são únicos para cada espécie. Uma forma de calcular estes coeficientes é usar um material de referência típico; eles são obtidos a partir destes materiais e tratados como constantes na correção de efeitos de matriz nas amostras desconhecidas (Lachance & Claisse 1998).

Proposto por Criss & Birks (1968), o MFP baseia-se em modificações das equações derivadas por Sherman (1955) e por Shiraiwa & Fujino (1966). O método permite o cálculo da composição da amostra a partir das intensidades fluorescentes emitidas por estas utilizando-se do conhecimento prévio das condições instrumentais (sensibilidade) e das constantes físicas (produção fluorescente, coeficiente de atenuação, distribuição espectral) (Omote *et al.* 1995).

O cálculo da composição nos métodos de PF envolve duas etapas fundamentais: a calibração e a previsão. Na primeira etapa, a equação do MPF é utilizada para prever a

intensidade das linhas características do padrão de calibração. Os cálculos são realizados especificamente para o espectrômetro onde as medidas são realizadas, uma vez que a equação considera os aspectos da geometria, fonte e condições instrumentais (a expressão matemática dos MPF é bastante complexa e por isso na prática se utilizam recursos computacionais para aplicação do método). As intensidades teoricamente calculadas são relacionadas com as intensidades medidas, sendo estas últimas corrigidas para cada linha característica. Esta correção é feita relacionando as intensidades experimentais com as intensidades teóricas. O fator de proporcionalidade obtido é usado nas correções.

Na etapa de previsão é necessário estimar inicialmente uma composição aproximada, e, a partir da equação obtida, calcula-se quais intensidades deveriam ser observadas para a suposta composição, compara-as com os valores medidos, ajusta a composição assumida e calcula o novo conjunto de intensidades esperadas. Esse processo é repetido até que a composição suposta dê uma intensidade de emissão de raios X que corresponde ao valor medido (Nagata *et al.* 2001).

1.2.5 Métodos analíticos empregados na FRX

Os espectrômetros de raios X são equipados com softwares para análise quantitativa, cuja finalidade é converter as intensidades medidas em concentração (Web 1, Rosseau 2002).

Basicamente dois programas convencionais de análise quantitativa são usados em FRX: programas baseados nos CI e programas com base no MPF. Os primeiros usam métodos matemáticos empíricos, baseados em aproximações, e, utilizam equações analíticas que calibram o instrumento por meio de regressão múltipla das intensidades medidas em função da concentração, para um conjunto de padrões. As equações contêm coeficientes de correção (alfas) que corrigem os efeitos de absorção e realce interelementares. Devido às aproximações feitas no modelo, uma calibração separada é feita para cada família de amostras (discos de vidro, pastilhas, ligas, etc...), empregando-se um grande número de padrões. Estes podem ser materiais de referência certificados.

Métodos de análise quantitativos baseados em parâmetros fundamentais são denominados *standardless* ou simplesmente de parâmetros fundamentais, vêm sendo muito utilizados em FRX. Um método é chamado *standardless* quando não necessita de padrões específicos para o tipo de amostra analisada e quando os cálculos de concentração são feitos a partir das sensibilidades instrumentais intrínsecas conhecidas dos vários canais do espectrômetro (Web 2, Jongh 2002).

Nesse método as sensibilidades instrumentais permitem que uma calibração única possa ser aplicada para qualquer tipo de amostra.

A sensibilidade instrumental é basicamente um fator de conversão entre a intensidade medida e intensidade teórica, e varia de elemento para elemento. Ela é função do sistema óptico do instrumento, da eficiência de reflexão do cristal analisador e da eficiência de contagem do detector (Kataoka 1989). Matematicamente, a sensibilidade instrumental de um elemento i pode ser expressa pela equação:

$$I_{(i)} = I_i / R_i \quad (1.14)$$

Onde $I_{(i)}$ é a sensibilidade instrumental do elemento i em uma espécie pura medida em cps, I_i é a intensidade líquida do analito em uma amostra e R_i é a intensidade relativa calculada a partir da complicada equação teórica de Sherman, que é baseada nos parâmetros fundamentais (Web 1, Rosseau 2002).

Podemos a partir a equação 1.14 calcular $I_{(i)}$. Os valores de sensibilidade para os diferentes elementos químicos podem ser determinados se conhecermos a intensidade líquida emitida por uma amostra de composição conhecida.

Nos métodos baseados em parâmetros fundamentais, os valores de sensibilidade instrumental são obtidos medindo intensidades em padrões de elementos puros ou binários. As sensibilidades (em Kcps/ppm, referidas muitas vezes como fatores de calibração) ficam armazenadas e uma correlação é estabelecida entre os valores de sensibilidade dos diferentes elementos; esta correlação será usada posteriormente para o cálculo de concentrações, por interpolação, em amostras desconhecidas (Web 1, Rosseau 2002).

Neste trabalho utiliza-se um método analítico baseado nos parâmetros fundamentais, conhecido comercialmente como UniQuant, na sua versão 5.0, que mantém uma lista de sensibilidades intrínsecas, medidas quando o aplicativo foi instalado. Essa lista é usada para determinações analíticas de amostras de qualquer natureza. Este tipo de análise muitas vezes é somente semi-quantitativa, porque os tempos de contagem da maior parte dos elementos são muito curtos.

O UniQuant 5.0, permite melhorar a acurácia da análise através do uso de padrões similares às amostras desconhecidas. Com isso, um novo conjunto de valores de sensibilidades

pode ser estabelecido. Esse novo conjunto é diferente da sensibilidade prévia devido ao uso dos padrões específicos, e pode ser usado para determinação específica deste tipo de amostra.

1.2.6 Dependência da espessura da amostra em FRX

Para uma fonte de irradiação incidente monocromática de comprimento de onda λ , a intensidade fluorescente de uma amostra de espessura finita t é dada por:

$$I_i = C_i q p_{\lambda i} I_{\lambda} \mu_{s\lambda} (1 - e^{-\rho \mu_{s\lambda}^* t}) / \mu_{s\lambda}^* \quad (1.15)$$

onde, C_i é a concentração relativa do elemento i na amostra, q é o fator geométrico associado aos colimadores, $p_{\lambda i}$ é a probabilidade que uma linha de um elemento i seja emitida, I_{λ} é a distribuição espectral da intensidade da radiação primária, $\mu_{s\lambda}^*$ coeficiente de absorção de massa total da espécie e ρ é a densidade da amostra.

Podemos verificar a partir da equação, que as intensidades emitidas por um elemento i em uma amostra variam exponencialmente com a espessura da mesma (Lachance & Claisse 1998). Entretanto, quando se tem um valor de t muito grande, de tal forma que o termo exponencial possa ser negligenciado em relação à unidade, a espécie é considerada infinitamente espessa, e nesse caso, a intensidade emitida será dada pela expressão:

$$I_{\infty} = C_i q_i \lambda / \mu_{s\lambda}^* \quad (1.16)$$

Na prática, uma amostra poderá ser considerada espessa quando a razão I/I_{∞} for maior ou igual a 0,999. A razão entre as intensidades fica:

$$I/I_{\infty} = 1 - e^{-k} \quad (1.17)$$

Em espécies infinitamente espessas devemos ter então:

$$1 - e^{-k} \geq 0.999 \quad (1.18)$$

Para esta condição ser satisfeita, k deve ser maior ou igual a 6,91 (Tertian & Claisse 1982). Para um ângulo de 45° (típico da maioria dos espectrômetros) entre a superfície da

amostra e o detector, uma pastilha prensada em disco de 40 mm de diâmetro e massa de amostra de 8 g será infinitamente espessa para uma grande parte de materiais geológicos (0,32 g cm⁻²) (Fitton 1997). Por outro lado, quando se têm valores de k muito pequenos, podemos fazer uma aproximação:

$$1 - e^{-k} \cong k \quad (1.19)$$

Quando uma amostra apresenta k menor ou igual a 0,1 definimos esta amostra como fina. Em amostras finas, a intensidade varia linearmente com a espessura (Fitton 1997). Como temos uma aproximação, a intensidade obtida é diferente da intensidade verdadeira. Os erros associados a esta diferença estão na Tabela 1.1:

Tabela 1.1 Erros sistemáticos associados à equação

k	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Erro %	0,5	1	2	3	4	5

Mantendo todas demais condições fixas, ao calcular I/I_∞ em função de k obtêm-se os valores da Tabela 1.2, representados na Figura 1.3. Três distintas regiões podem ser observadas, correspondendo, respectivamente, às espécies finas, intermediárias e infinitamente espessas (Lachance & Claisse 1998).

Tabela 1.2 Razão entre as intensidades I/I_∞ em função de k

k	x	Erro relativo (%)	Região
0,001	0,00100	0,0	
0,01	0,00995	0,5	
0,02	0,01980	1,0	(1)
0,05	0,04877	2,4	
0,10	0,09516	4,8	
0,20	0,1813		
0,50	0,3935		
0,6931	0,5000		(2)
1,0	0,6321		
2,0	0,8647		
5,0	0,993226		
6,91	0,99900		(3)
10	0,99996		

- (1) Região linear (correspondente às espécies finas) onde é aplicada a equação $I_t/I_\infty=k$
- (2) Região exponencial (correspondente à região de espessura intermediária) onde se aplica a equação $I_t/I_\infty=1-e^{-k}$
- (3) Região de intensidade constante (correspondente às espécies espessas) onde $I_t/I_\infty=1$

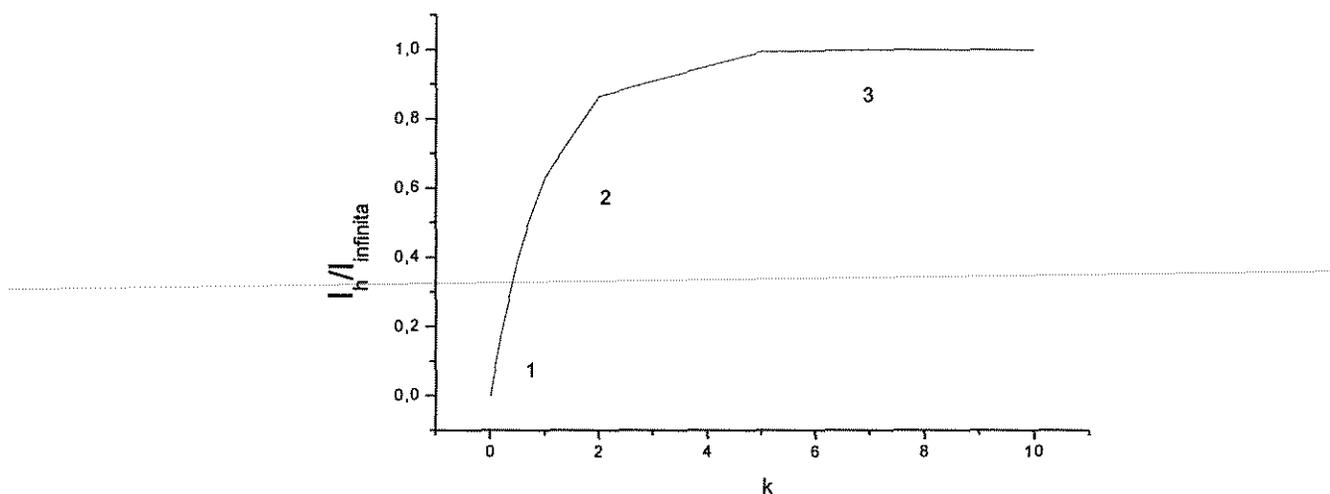


Figura 1.3 razão I_t/I_∞ em função de k

Em análises de pós secos e dispersões, usando as linhas $K\alpha$ de elementos com $19 < Z < 51$, a massa de amostra por área usada para assegurarmos a condição de camada fina é $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ (aproximadamente $3,0 \text{ mg}$ de amostra em um disco de 40 mm de diâmetro) (Tertian & Claisse 1982). O material particulado coletado em filtros para análise atmosférica é analisado em FRX como espécie fina (Fitton 1997). Entretanto, Holmes (1981), ressaltou que geralmente quando se assume essa condição para este tipo de análise, o termo ‘filme fino’ pode ser inapropriado. Um modelo teórico foi derivado e confirmado experimentalmente para mostrar que há perdas de sinal quando se analisa partículas atmosféricas depositadas em filtros como camadas finas em FRX.

Os efeitos de realce podem introduzir erros, causando super-estimativas de mais de 20%, para amostras de espessura intermediária (Wegrzinek *et al.* 1993). Nas análises de particulados aquáticos, considera-se que estamos numa região de espessura intermediária onde a intensidade de emissão varia exponencialmente com a espessura da amostra, e, onde os efeitos de matriz são muito mais intensos.

Em FRX também existe uma profundidade crítica abaixo da superfície, a partir da qual os raios X fluorescentes não podem mais ser detectados pelo espectrômetro, é a profundidade ou

espessura crítica. Esta profundidade depende do comprimento de onda e, portanto, varia de elemento para elemento. A detecção de elementos leves é restrita às camadas superficiais.

Por exemplo, as profundidades críticas de penetração de Na e Fe são, respectivamente, 4,8 e 180 μm , em pastilhas prensadas, e 4,2 e 550 μm , respectivamente, em disco de vidro (Potts 1992). Assumindo que a espessura média de uma pastilha é 4 mm, somente 0,12% da massa da amostra é analisada para o sódio.

Por outro lado, quando se considera filmes finos (não há efeito matriz), a espessura máxima também varia com o comprimento de onda (ou elemento). Por exemplo, estas espessuras ou profundidades críticas para Na e Fe são 0,087 e 3,4 μm , respectivamente.

Quando se analisa MPS depositado em filtros usando a FRX deve-se considerar os efeitos de espessura uma vez que a quantidade de amostra especificando-se a massa de amostra e a área analisada; o uso de algum tipo de filme sobre a amostra (bem como sua composição) também deve ser considerado já que também influencia este tipo de análise.

2 OBJETIVO

Estudar a viabilidade de analisar material particulado em suspensão, depositado em membranas usadas durante a filtração de águas naturais, utilizando a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e um método de correção de efeitos matriz baseado em parâmetros fundamentais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

- Espectrômetro de fluorescência de raios X de comprimento de onda dispersivo (Philips, PW2404), equipado com tubo de raios X de ródio e os aplicativos SuperQ 3.0 e UniQuant 5.0.
- Prensa hidráulica semi-automática (Herzog, HTP 40)
- Moinho misturador Mixer/Mill (Spex, 8000-115)
- Bomba a vácuo (Primer, 141-2VC)
- Aparelho indicador de posição geográfica global, através de informação via satélite (Garmin GPS 45XL)
- Sistemas de purificação de água (Millipore, Elix 10 e MilliQ-Plus)
- Balança analítica digital (Sartorius, R200D)
- pHmetro digital (Micronal 374)
- Estufa (Fanem 315-SE)
- Ultrasson (Thorton T-14)
- Filtros de membrana de éster de celulose (Millipore, HAWP 04700)
- Filme de poliéster (Mylar) de 3 µm de espessura (Spex, USA)
- Materiais de referência certificados (descritos em detalhes mais adiante)
- Béqueres
- Sistema de filtração Millipore
- Frascos de PET (coleta de amostras)

Todo material de laboratório usado na parte experimental foi lavado convencionalmente e imerso em soluções de HNO₃ 20% (vidros) ou HNO₃ 10% (PET) por 12 horas. Após, foi feita uma lavagem deste material com água desionizada.

3.2 Desenvolvimento experimental

3.2.1 Preparação das amostras depositadas nos filtros

O primeiro passo no desenvolvimento do método de análise direta de particulados em filtros consistiu na preparação de padrões para elaboração de uma calibração dedicada para este método.

Materiais de referência certificados (MRC) de sedimentos e solos foram utilizados como padrões. A escolha dos materiais de referência foi feita levando-se em consideração sua composição química, dando-se preferência àqueles com elevadas concentrações de elementos-traço metálicos. Os materiais usados e uma descrição simples encontra-se na Tabela 3.1. Óxidos puros de Al (Al_2O_3), Fe (Fe_2O_3) e Si (SiO_2) também foram usados na preparação de padrões de calibração. Todas amostras foram preparadas em triplicata.

Tabela 3.1 Materiais de referência empregados na calibração do espectrômetro

MRC	Descrição	Fornecedor
BX-N	Bauxita	ANRT – França
GSD-3	Amostra composta de sedimentos de drenagem	
GSD-5	Sedimento de lago, coletado em área com dioritos, carbonatos e mineralizações de Cu	
GSD-8	Sedimento de drenagem	
GSD-9	Sedimento ativo de drenagem, coletado nas margens de uma barragem de areia	IGGE - China
GSD-11	Sedimento de drenagem coletado em área com mineralização de W, Sn, Mo e Bi	
GSD-12	Sedimento de drenagem, coletado em área com mineralizações de Cu, W e Sn e rochas que incluem arenitos, folhelhos, rochas carbonáticas, granitos e granodioritos	
GSS-4	Solo amarelo lima, coletado em região montanhosa subtropical, com rochas carbonáticas subjacentes	
GSS-8	Loess – solo fino, formado por deposição eólica	
PACS-2	Sedimento marinho coletado em um porto	NRC - Canadá
SARM-46	Sedimento de drenagem, de granulação fina, com siderita, quartzo e clorita	MINTEK – África do Sul

Os frascos dos materiais de referência foram agitados manualmente, invertendo e rolando o frasco antes de retirar uma alíquota. Cerca de 1g de cada material foi transferido para um pote de ágata, e com o auxílio de uma esfera também de ágata, a alíquota foi adicionalmente moída e homogeneizada no moinho misturador. Em seguida, alíquotas de 200 mg foram moídas em almofariz e pistilo de ágata por alguns minutos para uma maior homogeneização das amostras. De cada amostra, 50 mg foram colocados em um béquer e dispersos com água ultrapura com auxílio de ultrassom por 20 minutos. A fase sólida da dispersão foi separada, com auxílio de sistema de filtração a vácuo de vidro, com placa porosa e membrana de éster de celulose.

O aparato de filtração e a membrana utilizada podem ser vistos nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente.

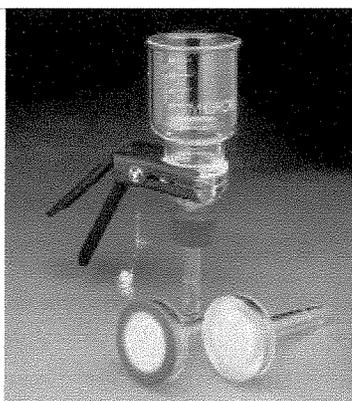


Figura 3.1 Aparato de filtração

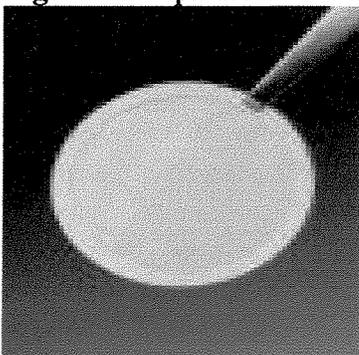


Figura 3.2 Membrana filtrante

Descrição:

Funil, base e tampa tubulada em vidro borossilicato, garra de alumínio anodizado
 Suporte da membrana de filtração com base de vidro sinterizado
 Diâmetro da membrana de filtro: 47 mm
 Área de Filtração: 9,6 cm²
 Capacidade
 Funil, 300 mL; frasco, 1 L

Descrição

	MF-Millipore
Marca	
Temperatura máxima de autoclavagem, °C	121
Vazão de ar, L/min cm ²	4
Extraíveis, % m/m, máx.	2.5
Vazão de água limpa, mL/min cm ²	60
Espessura máxima, µm	180
Espessura mínima, µm	115
Porosidade %	79
Tamanho dos poros, µm	0.45
Temperatura máxima de operação, °C	75
Superfície	lisa
Cor	branca
Diâmetro, mm	47
Material	Acetato de celulose

A secagem do conjunto membrana+amostra foi efetuada à temperatura ambiente, por oito horas, cobrindo-o com um vidro de relógio para evitar a contaminação da amostra.

A massa depositada nos filtros foi determinada por diferença entre a massa total final do filtro e a massa inicial do filtro sem amostra. Durante a análise no espectrômetro cada amostra, assim preparada, foi coberta com um filme Mylar de 3 μm de espessura. Os óxidos e brancos foram preparados de maneira análoga.

3.2.2 Medida das amostras no espectrômetro

As amostras foram analisadas no espectrômetro de FRX, após fixar os filtros com a amostra e o filme protetor de poliéster num conjunto de anéis de PVC (policloreto de vinila), e colocá-los no porta-amostra de aço inoxidável (com abertura de 27 mm).

As medidas analíticas foram efetuadas com o aplicativo SuperQ 3.0, com condições específicas para o aplicativo UniQuant 5.0, que contém o método de cálculo de correções de efeito matriz e de espessura de amostra usados. O método baseia-se nos parâmetros fundamentais.

Quando o aplicativo UniQuant 5.0 foi instalado, em maio de 2002, o espectrômetro foi programado para medir cento e vinte e uma linhas analíticas ao longo de todo espectro de raios X, em ordem decrescente de energias (Ba ao O).

Neste método de análise (UniQuant), o goniômetro se fixa nas posições angulares das linhas selecionadas e faz leituras destas em tempos pré-fixados (tempos de contagem de 4 a 12 segundos dependendo da posição espectral da linha analítica). Devido às características do espectrômetro, o conjunto de linhas foi dividido em cinco grupos, dentro dos quais só a posição angular muda conforme o elemento considerado e as condições selecionadas visam evitar interferências espectrais. Esse grande número de linhas deve-se ao fato deste aplicativo ser de caráter geral, ou seja, capaz de analisar amostras com matriz de diversos tipos.

As primeiras medidas efetuadas, quando da calibração original do aplicativo, foram as dos monitores de *drift*, que são cinco amostras que servem para estabelecer as intensidades no tempo zero, em diferentes regiões do espectro. Essas amostras monitoras são usadas para corrigir o *drif* do instrumento, isto é, pequenas variações como a perda de intensidade do tubo de raios X, decréscimo da refletividade do cristal analisador, desalinhamento dos colimadores ou mudanças

no valor 2θ ou mudanças nos detetores. Posteriormente os monitores de *drift* são medidos pelo menos uma vez por semana e as correções efetuadas após estas medidas, permitem que se continue usando o espectrômetro sem que seja necessário efetuar novas calibrações para as aplicações já prontas.

O UniQuant 5.0, possibilita preparar sub-conjuntos de linhas analíticas. Um sub-conjunto contém somente parte das linhas analíticas da aplicação geral, e é obtido após a exclusão de linhas de elementos que apresentam concentração muito baixa. Uma forma segura de excluir linhas do conjunto, é analisar uma amostra típica e retirar as linhas de elementos que não foram detectados. A exclusão de linhas é um procedimento complexo e requer avaliações cuidadosas, pois muitas linhas são usadas no cálculo do *background*.

No estabelecimento de um subconjunto, os tempos de contagem de elementos de interesse podem ser aumentados, de forma a melhorar substancialmente seus limites de detecção. O limite de detecção obtido é dado diretamente pelo método e calculado como sendo 3 vezes o valor de *sigma C*, que refere-se ao desvio padrão do erro estatístico de contagem. O *sigma C* é calculado a partir da intensidade de pico, de background e do tempo de medida e agrega erros de contagem a partir de correções de sobreposição espectral.

A Tabela 3.2 contém as linhas analíticas e respectivas condições de medida usadas e os limites de detecção típicos.

Tabela 3.2 Parâmetros instrumentais utilizados no espectrômetro de FRX

Elemento	Linha	Cristal	Detector	kV	mA	Ângulo ($^{\circ}2\theta$)	Tempo (s)	LD (ppm)
Ba	$K\alpha_1$	LiF 220	Cintilador	60	40	15,5504	20	120
Sb	$K\alpha_1$					19,0250	8	120
Mo	$K\alpha_1$					28,8636	20	63
Sr	$K\alpha_1$					35,8198	20	7
Rb	$K\alpha_1$					37,9550	10	19
Pb	$L\beta_1$					40,3750	40	15
As	$K\beta_{1,3}$					43,5914	50	24
Bi	$L\alpha_1$					47,3610	6	27
Hg	$L\alpha_1$					51,6758	40	10
Zn	$K\alpha_1$	LiF 220	Duplex	40	60	60,5694	40	10
W	$L\alpha_1$					62,4750	40	18
Cu	$K\alpha_1$					65,5550	40	9
Ni	$K\alpha_1$					71,2650	40	7
Co	$K\alpha_1$					77,9056	40	9
Fe	$K\alpha_1$					85,7430	8	240
Mn	$K\alpha_1$					95,2318	8	72
Cr	$K\alpha_1$					107,1490	30	12
V	$K\alpha_{1,2}$					123,2000	30	15
Ti	$K\alpha_1$	Ge 111	CPF	40	60	49,8188	8	90
Ca	$K\alpha_1$					61,9460	6	120
K	$K\alpha_1$					69,9394	6	350
Cl	$K\alpha_1$					92,8060	10	27
S	$K\alpha_{1,2}$					110,6494	10	200
P	$K\alpha_{1,2}$					140,9626	10	75
Si	$K\alpha_{1,2}$	PX1	CPF	40	40	16,4656	10	810
Al	$K\alpha_{1,2}$					19,3330	10	510
Mg	$K\alpha_{1,2}$					22,9868	10	270
Na	$K\alpha_{1,2}$					27,7672	12	580

CPF: contador proporcional de fluxo; Duplex = Selado de xenônio e proporcional de fluxo; LD: limite de detecção

Colimador: 150 μm ; Filtro do tubo (Ba – Mo): latão, 300 μm ; nenhum filtro foi usado para as demais linhas

3.2.3 Calibração

A calibração geral do UniQuant, efetuada quando da instalação do aplicativo e usada na análise de qualquer amostra, foi iniciada pela medida do espectro completo dos padrões de mais de sessenta elementos puros ou na forma de compostos (por exemplo, sílica em vez de silício).

A calibração geral parte do pressuposto de que a forma geral do espectro depende da matriz (devido aos efeitos de espalhamento da radiação incidente na amostra) e, por este motivo, também são medidos materiais (Teflon, sílica, óxido de ferro, entre outros) que simulam possíveis formas do espectro. Nesta avaliação também são descontadas as linhas provenientes de impurezas de elementos metálicos presentes ânodo do tubo de raios X. Em seguida, os padrões são avaliados para obter o $kappa$ de cada elemento, isto é, a sensibilidade instrumental, em unidades de cps/0,1 mg. O $kappa$ ou Kii , de cada elemento, e em cada padrão, descontado o background na posição de cada pico, é calculado com os parâmetros fundamentais, para considerar o efeito matriz. Da mesma forma, são calculados os Kij , que representam as sobreposições espectrais encontradas na leitura de padrões complexos ou na análise de amostras.

Neste trabalho, a calibração geral foi usada inicialmente para avaliar a preparação dos materiais de referência depositados nos filtros. Durante os cálculos dos resultados, dados sobre a forma de apresentação da amostra ao espectrômetro (p. ex., pastilha prensada ou vidro, uso e tipo de filmes, massa de amostra), e a composição química (presença de componentes não medidos), podem ser informados. Os dados sobre a composição são usados na correção de efeitos matriz. Assim, para os filtros preparados com materiais de referência, foram inseridos dados sobre massa e filme usados; as informações sobre composição (por exemplo, conteúdo de C, H₂O ou CO₂), também foram adicionadas na forma de concentração conhecida ou residual.

Ainda com respeito à calibração, um outro aspecto refere-se à soma das concentrações dos elementos detectados e os componentes somente informados. Idealmente, essa soma deve ser 100%. Entretanto, na prática, nem sempre isto ocorre, em decorrência de incertezas associadas à própria técnica de análise. No método geral do UniQuant, uma análise é considerada satisfatória quando a soma se situa no intervalo entre 98% e 102%. Quando a soma é diferente de 100%, pode-se efetuar uma normalização, isto é, recalcular os resultados a 100%. Na primeira análise dos filtros usando a calibração geral, os resultados não foram normalizados.

Assim como o conjunto geral de linhas pode ser personalizado para aplicações específicas, a calibração geral também pode ser modificada, com a introdução de mais padrões, tornando-a dedicada para determinado tipo de matriz.

A partir da análise realizada com a calibração geral, foram escolhidos alguns materiais de referência, e também os óxidos preparados, para a elaboração de uma calibração específica para esse tipo de amostra. O critério usado na escolha com materiais de referência (doravante chamados padrões) foi a proximidade dos resultados analíticos com o valor certificado e a soma das concentrações mais próxima de 100%.

Após o cálculo do background e das sensibilidades elementares (K_{ii}) destes novos padrões, eles foram adicionados à calibração dedicada, que foi recalculada. A calibração de cada elemento foi avaliada em separado, e os diferentes padrões foram adicionados conforme a necessidade. Após a adição de cada padrão, a concentração do elemento na amostra era recalculada, e, verificava-se sua proximidade com o valor certificado. Conforme esse resultado, outros padrões foram adicionados ou retirados, até o resultado ficar o mais próximo do valor esperado. A cada modificação, a calibração era recalculada, obtendo-se um novo K_{ii} (sensibilidade) médio. Este procedimento de refinamento foi repetido para todos os elementos analisados, obtendo-se ao final, uma calibração dedicada à análise de amostras depositadas em filtros, com a qual foram calculados os resultados analíticos deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Filtros e método de filtração empregado

A filtração é o método mais comum para separar partículas em suspensão de águas naturais. A distribuição das espécies presentes no líquido e, portanto, resultados analíticos dependem do que ocorre durante a filtração. A presença de material coloidal pode resultar na obstrução da membrana em consequência da sua fixação nos poros e decréscimo no tamanho efetivo destes. Dois tipos de membranas, basicamente, são usados na filtração convencional: membrana de percurso não linear e membranas de peneira. Membranas de percurso não linear não entopem facilmente, mas, muitas vezes, deixam passar partículas maiores que o tamanho de seu poro e retêm partículas menores; membrana do tipo peneira entopem mais facilmente, porém, não deixam passar partículas maiores que seu poro (Benoit *et al.* 1997). Um cuidado que se deve ter quando se realiza uma filtração é especificar o tipo de filtro usado, para que resultados possam ser comparados (Horowitz *et al.* 1996). No presente trabalho, utilizou-se uma membrana de percurso não linear.

A filtração a vácuo foi realizada lentamente para que a deposição do material fosse uniforme, resultando numa superfície plana e regular. Amostras que ao final do processo apresentaram irregularidades (presença de ondulações ou espaços vazios de amostra) na superfície foram descartadas. Estas características não puderam ser associadas a nenhum tipo de amostra específica e como eram aleatórias concluiu-se serem inerentes ao processo de filtração utilizado. A não uniformidade da filtração constitui-se numa fonte de erro, podendo influenciar na reprodutibilidade da medida e prejudicar exatidão dos resultados analíticos.

A pesagem de cada filtro foi necessária, pois, os filtros apresentaram uma variação de massa em relação à massa de amostra utilizada. A massa média dos filtros foi 8,02 mg com desvio padrão de 0,57 mg, portanto com coeficiente de variação de 7%. Uma tentativa de secar os filtros em estufa foi feita (40 °C, 1 h), mas as membranas se curvavam e por este motivo todas amostras foram secas à temperatura ambiente. Muitos filtros ficaram danificados após a análise, devido ao surgimento de rachaduras por causa da exposição aos raios X, impedindo sua reutilização.

4.2 Rotina de análise

Durante a análise dos materiais de referência suportados nos filtros, diversas dificuldades foram encontradas e tentou-se superá-las de alguma forma. A seguir, estes aspectos serão descritos.

Quando os resultados são calculados no método utilizado, há duas opções: cálculo sem e com normalização, o que significa que a soma de todos constituintes (analisados mais informados) é dada diretamente ou forçada à soma de 100%. Com o objetivo de estabelecer/otimizar procedimentos para análise, procurou-se estudar o efeito da normalização dos resultados nas diferentes amostras e, também, as variações causadas pela inclusão/exclusão de dados sobre composição das amostras nos resultados de concentração.

Quando se opta por normalizar dados, a diferença percentual entre a soma de todos componentes e 100%, é distribuída proporcionalmente entre todos elementos (aumentando ou diminuindo sua concentração). Na Tabela 4.1 encontram-se os resultados obtidos com e sem normalização em dois filtros do material de referência GSD-8. Aos valores obtidos estão associadas incertezas analíticas, que resultam da combinação de três fontes: erro estatístico de contagem, erros sistemáticos nas correções do background e da sobreposição de linhas, e erros associados aos fatores de sensibilidade usados na calibração do espectrômetro. As incertezas são calculadas automaticamente.

Durante a normalização podem ser excluídos os resultados de alguns elementos com incerteza elevada. Na Tabela 4.1 isso ocorre com Pb. A eliminação deste resultado pode estar associada à linha analítica $L\beta_1$ que é usada na determinação deste elemento, pois ela é menos intensa e, portanto, apresenta erro estatístico de contagem mais elevado.

Tabela 4.1 Resultados analíticos de dois filtros contendo o material de referência certificado GSD-8, calculados com e sem normalização e comparados os valores recomendados e a sua incerteza associada

Óxido	GSD-8				Valor certificado*
	normalizado	sem normalização	normalizado	sem normalização	
			% m/m + erro		
SiO ₂	83,5±0,4	81±1	85,4±0,4	82±1	82,89±0,29
Al ₂ O ₃	7,3±0,3	7,1±0,3	7,5±0,3	7,1±0,3	7,70±0,12
K ₂ O	2,9±0,2	2,8±0,2	2,9±0,2	2,8±0,2	2,84±0,12
Fe ₂ O ₃	2,3±0,2	2,2±0,2	2,4±0,2	2,3±0,2	2,20±0,06
Na ₂ O	0,49±0,04	0,48±0,04	0,50±0,04	0,48±0,04	0,47±0,06
MgO	0,25±0,02	0,25±0,02	0,26±0,02	0,25±0,02	0,25±0,03
CaO	0,23±0,02	0,22±0,02	0,23±0,02	0,22±0,02	0,24±0,06
Elemento			ppm + erro		
Ti	3680±100	3580±100	3780±100	3610±100	3640±160
Ba	502±59	488±57	511±60	488±57	480±50
Mn	377±12	367±12	386±12	369±12	335±25
Sb					0,24±0,09
Rb	145±9	142±9	148±9	142±9	132±9
Mo					0,54±0,19
Zn	51±7	49±7	51±7	49±7	43±4
Cu					4,1±0,7
Sr	42±8	41±8	43±8	41±8	52±9
Ni					2,7±1,3
As					2,4±0,6
Pb		19±20		19±20	21±4
Co					3,6±1,2
Soma		97,30%		95,60%	

Dados inseridos: 2,22 H₂O

* A incerteza associada ao valor certificado corresponde a um desvio-padrão

A normalização de dados foi o procedimento escolhido para o cálculo dos resultados neste trabalho, após a inserção de informações sobre os componentes não analisados das amostras. Quando dados de composição conhecidos são inseridos, os resultados aproximam-se mais do valor certificado e o fechamento aproxima-se mais do ideal. Este efeito é esperado, pois aqueles componentes passam a ser considerados nos cálculos de correção de efeitos matriz. Em relação à inclusão/exclusão de dados, maiores diferenças nos valores dos resultados são observadas para os elementos maiores, especialmente, nos de maior concentração. Apesar de valores elevados algumas vezes observados para alguns elementos após a normalização, também são eliminados resultados sem significado estatístico.

4.3 Leitura do branco e interferências externas

Alguns elementos apresentaram resultados sistematicamente mais elevados que os valores esperados. Para avaliar este aspecto, analisou-se um branco, isto é, um filtro sem amostra e coberto com o filme Mylar. As concentrações obtidas para o branco foram insignificantes para elementos maiores (para o óxido de ferro, que apresentou o valor mais elevado, a concentração foi 0,2%). Outros elementos apresentaram concentração relativamente elevada: P (495 ppm), Cr (341 ppm), Ni (32 ppm) e Cu (31 ppm).

Para investigar as altas concentrações observadas no branco, foram realizadas análises somente do porta-amostra e do filtro sem o filme Mylar. No porta-amostra foram obtidas concentrações elevadas de Ni (64 ppm), Cr (373 ppm) e Cu (26 ppm), indicando que as contribuições do branco para esses elementos devem-se ao porta-amostra. Os valores de concentração do Cr e Ni são maiores para o porta-amostra do que para o branco, devido à atenuação pela membrana, enquanto a radiação fluorescente do Cu é pouco absorvida pelo filtro.

No caso do P, a alta concentração observada no branco foi atribuída ao filme, uma vez que não foi observada uma concentração significativa desse elemento nos resultados da leitura do porta-amostra e da membrana sem o filme.

A interferência do porta-amostra ocorre porque a espessura do filtro permite que os elementos presentes nas paredes do porta-amostra sejam excitados e a radiação fluorescente atravesse a membrana e seja detectada. Uma tentativa de superar essa dificuldade foi usar uma pastilha prensada com 5 g de cera (Hoescht) sobre o filtro. O primeiro passo foi ler um branco (membrana e filme) com a pastilha de cera. A contribuição do porta-amostra foi eliminada e não foram detectadas concentrações de Fe, Cr, Cu e Ni com a pastilha de cera. Entretanto, contribuições significativas de La (500 ppm), Ti (156 ppm) e Sc (117 ppm) foram observadas.

Não obstante, duas amostras foram analisadas com a pastilha de cera sobre o filtro de amostra, tendo sido detectadas concentrações elevadas de Ba, In, W e Zn. Além desses, Cu e Sb continuaram com resultados elevados, o que, no caso do Cu pode ser associado à calibração. Em ambos casos, o Cr apareceu com concentração inferior ao valor certificado, sugerindo problemas na calibração deste elemento.

Conseguiu-se detectar vanádio que não tinha sido detectado anteriormente. O enxofre e o manganês ficaram com valores de concentração dentro do intervalo de concentração aceitável.

Esse comportamento pode ser observado para amostra GSD-3 na Tabela 4.2. Os elementos Sr, Rb e Ni desapareceram dos resultados com o uso da pastilha de cera.

Tabela 4.2 Resultados obtidos com pastilha de cera sobre o filtro

	GSD-3 (1)	GSD-3 (2)	
Óxido		% m/m + erro	Valor certificado*
SiO ₂	69,4±0,5	69,9± 0,5	71,29±0,34
Al ₂ O ₃	12,6±0,4	12,2±0,4	12,04±0,16
Fe ₂ O ₃	6,8±0,3	6,9±0,3	6,54±0,14
K ₂ O	2,5±0,2	2,5±0,2	2,46±0,09
MgO	0,76±0,06	0,74±0,06	0,68±0,05
Na ₂ O	0,28±0,02	0,31±0,02	0,32±0,04
CaO	0,18±0,01	0,19±0,01	0,22**
Elemento		ppm + erro	
Ti	6270±160	6120± 160	6360±350
Ba	8100±1200	7600±1300	615±63
W	712±79	739±82	4,9±0,7
S	255±28	254±27	192±18
Zn	419±28	419±30	52±6
Mn	395±20	412±20	400±30
Cu	384±33	394±34	177±11
V	115±8	118±8	120±10
Cr	51±6	54±6	87±9
Soma***	103%	106,40%	
Dados inseridos: 4,10% H ₂ O e 0,58% C			

* A incerteza associada corresponde a um desvio-padrão ** Valor informativo

***= antes da normalização

Outra tentativa para superar a interferência do porta-amostra de aço inoxidável foi substituí-lo por um porta-amostra de alumínio. Os materiais de referência GSD-3 e GSD-11 foram analisados com porta-amostra de alumínio. Na Tabela 4.3 encontram-se os resultados obtidos no material de referência GSD-3. Os valores de concentração obtidos ficaram bastante parecidos com os valores iniciais (porta-amostra e membrana, sem cera); Ba e Sb que apresentaram concentrações elevadas para amostra GSD-3 (2). Com o porta-amostra de Al, também aparecerem resultados elevados e inconsistentes para In e W.

Uma correção na calibração do cromo foi feita, mas os resultados ainda permaneceram inferiores aos esperados.

Tabela 4.3 Resultados obtidos com porta amostra de Al

	GSD-3 (1)	GSD-3 (2)	
Óxido			% m/m + erro
SiO ₂	70,1±0,5	70,5±0,5	Valor certificado*
Al ₂ O ₃	12,7±0,4	12,2±0,4	71,29±0,34
Fe ₂ O ₃	7,0±0,3	7,1±0,3	12,04±0,16
K ₂ O	2,6±0,2	2,6±0,2	6,54±0,14
MgO	0,79±0,06	0,73±0,05	2,46±0,09
Na ₂ O	0,33±0,03	0,31±0,02	0,68±0,05
CaO	0,20±0,01	0,20±0,01	0,32±0,04
Elemento			ppm + erro
Ti	6440±170	6480±170	6360±350
S	308±27	304±27	192±18
Ba	590±120	980±100	615±63
Mn	486±13	482±13	400±30
Cu	272±9	270±9	177±11
V	146±5	137±5	120±10
Sr	112±9	109±9	90±11
Cl	115±9	115±9	
Rb	81±11	98±10	79±8
Zn	67±8	70±8	52±6
Cr	54±4	53±4	87±9
Ni	30±10	29±10	26±4
Pb		50±24	40±5
Mo		79±31	92±7
Soma **	104,1%	103%	
Dados inseridos: 4,10% H ₂ O e 0,58% C			

* A incerteza associada corresponde a um desvio-padrão ** = antes da normalização

As tentativas de correção da interferência do porta-amostra de aço inoxidável com uso de pastilha de cera e porta-amostra de alumínio, permitiram corrigir resultados de Cr e de alguns outros elementos metálicos. Entretanto, outras interferências aparecem devido a contribuição da cera e do porta-amostra de alumínio.

Como resultado das avaliações efetuadas, optou-se por corrigir as interferências externas com a subtração manual do background, isto é, descontar os valores do branco.

Para isso, as intensidades obtidas no branco para os elementos P, Cr, Ni e Cu foram comparadas com as intensidades de background desses elementos em todas as amostras, e, quando o valor da intensidade no branco era superior ao background, esse valor era integralmente descontado. A opção de se descontar a intensidade total do branco e não somente uma parte dessa intensidade foi devida a uma exigência do método que não aceitou que apenas uma parcela fosse

descontada. Com o desconto do branco, os dados de P e Cr foram eliminadas do resultado, pois suas contribuições ao branco eram elevadas.

4.4 Análise dos materiais de referência e avaliação dos resultados

A avaliação da calibração dedicada às amostras depositadas em filtros, foi efetuada com a análise de amostras dos materiais de referência. Dos vinte materiais de referência certificados analisados (mediu-se 60 filtros porque as amostras foram preparadas em triplicata), serão apresentados somente os resultados obtidos para os materiais de referência GSD-3, GSD-5, GSD-8, GSD-11 e GSD-12 que são representativas de todas as outras amostras preparadas.

Os resultados de concentração para os quatro materiais de referência, já com o desconto do branco, estão nas Tabelas 4.4 a 4.8.

Tabela 4.4 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-3

	GSD-3			Valor certificado*
	1	2	3	
Óxido		% m/m + erro		
SiO ₂	71±1	71±1	70±1	71,29±0,34
Al ₂ O ₃	12,8±0,4	12,2±0,4	13,5±0,4	12,04±0,16
Fe ₂ O ₃	6,8±0,3	6,8±0,3	6,7±0,3	6,54±0,14
K ₂ O	2,5±0,2	2,5±0,2	2,6±0,2	2,46±0,09
MgO	0,8±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1	0,68±0,05
Na ₂ O	0,33±0,03	0,33±0,03	0,32±0,02	0,32±0,04
CaO	0,18±0,01	0,18±0,01	0,19±0,01	0,22**
Elemento		ppm + erro		
Ti	6160±160	6200±160	5870±160	6360±350
Ba	602±62	576±63	715±59	615±63
S		254±28	353±27	192±18
Mn	460±13	482±13	485±13	400±30
Cu	237±8	246±8	233±8	177±11
Mo	155±29	154±30	131±30	92±7
Sr	106±8	105±8	91±8	90±11
Rb	80±10	94±9	79±9	79±8
Zn	60±7	62±7	55±7	52±6
Ni	33±9	31±9	35±9	26±4
Soma***	103,20%	99,10%	106,30%	
Dados inseridos: 4,10 H ₂ O e 0,58 C				

* A incerteza corresponde a um desvio-padrão; ** valor informativo; *** = antes da normalização

Tabela 4.5 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-5

GSD-5				
	1	2	3	Valor certificado*
Óxido	% m/m + erro			
SiO ₂	56±1	56±1	54±1	56,44±0,28
Al ₂ O ₃	16,0±0,4	16,1±0,4	17,2±0,4	15,37±0,20
Fe ₂ O ₃	7,1±0,3	6,7±0,3	7,4±0,3	5,84±0,13
CaO	5,1±0,2	5,0±0,2	5,1±0,2	5,34±0,13
K ₂ O	2,3±0,2	2,4±0,2	2,4±0,2	2,11±0,10
MgO	1,1±0,1	1,1±0,1	1,2±0,1	0,98±0,06
Na ₂ O	0,40±0,03	0,39±0,03	0,41±0,03	0,39±0,04
Elemento	ppm + erro			
Ti	6120±160	5910±160	6190±160	5370±250
S	1260±40	1250±40	1310±40	410±52
Mn	1480±20	1430±20	1520±20	1160±60
Ba	403±71	330±67	511±70	440±50
Zn	310±8	310±8	317±8	243±23
Sr	240±10	224±9	249±9	204±18
Cu	220±10	219±8	221±9	137±10
Rb	164±11	142±10	161±11	118±8
Pb	146±25	145±23	157±24	112±13
As	112±42	100±39	108±41	75±11
Co	44±11	53±10	46±11	18,9±3,2
Soma**	95,3%	91,6%	91,9%	
Dados inseridos: 3,56% CO ₂ e 6,70% H ₂ O				

* A incerteza corresponde a um desvio-padrão; ** = antes da normalização

Tabela 4.6 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-8

GSD-8				
	1	2	3	Valor certificado*
Óxido	% m/m + erro			
SiO ₂	79,9±0,4	82,1±0,4	83,5±0,4	82,89±0,29
Al ₂ O ₃	10,4±0,3	8,9±0,3	7,3±0,3	7,70±0,12
K ₂ O	3,3±0,2	3,1±0,2	2,9±0,2	2,84±0,12
Fe ₂ O ₃	2,1±0,2	2,0±0,2	2,3±0,2	2,20±0,06
Na ₂ O	0,67±0,05	0,59±0,05	0,49±0,04	0,47±0,06
MgO	0,39±0,03	0,33±0,02	0,25±0,02	0,25±0,03
CaO	0,23±0,02	0,23±0,02	0,23±0,02	0,24±0,06
Elemento	ppm + erro			
Ti	3580±100	3450±90	3680±100	3640±160
Ba	475±33	399±35	502±59	480±50
Rb	134±6	132±6	145±9	132±9
Zn	45±5	51±5	51±7	43±4
Sr	43±5	47±6	42±8	52±9
Mn	329±9		377±12	335±25
Soma**	104,10%	102,50%	97,30%	
Dados inseridos: 2,22 H ₂ O				

* A incerteza corresponde a um desvio-padrão; ** = antes da normalização

Tabela 4.7 Resultados obtidos em duas amostras do material de referência GSD-11

	GSD-11		Valor certificado*
	1	2	
Óxido	% m/m + erro		
SiO ₂	76,2±0,5	72,3±0,5	76,25±0,27
Al ₂ O ₃	11,1±0,4	14,0±0,4	10,37±0,15
Fe ₂ O ₃	4,0±0,2	4,1±0,2	4,39±0,11
K ₂ O	3,3±0,2	3,7±0,2	3,28±0,10
MgO	0,72±0,06	0,94±0,07	0,62±0,10
Na ₂ O	0,48±0,4	0,60±0,05	0,46±0,04
CaO	0,42±0,03	0,41±0,03	0,47±0,04
Elemento	ppm + erro		
Ti	2010±50	2080±60	2100±150
Mn	2420±40	2450±40	2490±130
S	210±27	334±28	170±30
Pb	597±15	620±17	636±34
Rb	396±7	414±7	408±17
Zn	345±9	362±9	373±21
Ba	313±33	332±34	260±26
As	151±26	157±28	188±20
Cu	119±6	126±6	79±4
W	105±14	121±14	126±13
Cl	105±9	116±9	290±32
Bi	39±12	54±13	50±5
Soma**	103,10%	103,20%	
Dados inseridos 2,67 H ₂ O e 0,24 C			

* A incerteza corresponde a um desvio-padrão; ** = antes da normalização

Tabela 4.8 Resultados obtidos nas três amostras do material de referência GSD-12

	GSD-12			Valor certificado*
	1	2	3	
Óxido	% m/m + erro			
SiO ₂	77,4±0,5	76,9±0,5	77,2±0,5	77,29±0,19
Al ₂ O ₃	9,0±0,3	8,5±0,3	8,6±0,3	9,30±0,17
Fe ₂ O ₃	4,8±0,2	5,7±0,3	5,4±0,3	4,88±0,13
K ₂ O	2,9±0,2	3,0±0,2	2,9±0,2	2,91±0,06
CaO	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1	1,16±0,07
Na ₂ O	0,46±0,04	0,43±0,03	0,45±0,03	0,44±0,04
MgO	0,43±0,03	0,39±0,03	0,41±0,03	0,47±0,12
Elemento	ppm + erro			
S	1900±50	1890±40	1920±40	940±60
Ti	1530±40	1690±50	1650±40	1510±70
Mn	1470±20	1700±30	1610±30	1400±73
Cu	1240±20	1520±20	1410±20	1230±51
Zn	489±13	594±15	558±15	498±27
Ba	449±65	413±66	408±62	206±23
Pb	293±25	368±25	353±22	285±16
Rb	274±11	366±11	336±10	270±15
As	100±42	143±42	126±38	115±9
W	55±21	58±22	70±20	37±3
Ni	26±9	33±10	33±9	12,8±1,9
Sr	26±10	29±9	26±8	24±4
Soma**	96,10%	94,20%	95,80%	
Dados inseridos	2,15 H ₂ O e 0,5C			

* A incerteza corresponde a um desvio-padrão; ** = antes da normalização

Na ausência de valores certificados (incerteza associada com intervalo de confiança de 95%), um resultado é considerado adequado quando ele se encontra dentro do limite do valor recomendado \pm dois desvios-padrão (Kane 1991).

Os resultados dos elementos maiores, em geral próximos dos valores recomendados, indicam que o método dedicado desenvolvido permite determinar quantitativamente os elementos Si, Al, Fe, K, Na, Mg, Ca, Ti, Mn e Ba.

Para os traços observou-se uma tendência dos resultados ficarem um pouco acima do valor esperado. Entretanto esse comportamento não foi sistemático, pois esses elementos também apresentaram uma variação maior de concentração entre as triplicatas. Essas diferenças podem ser explicadas como resultado de diferenças nas intensidades fluorescentes provocadas pela falta de homogeneidade dos MRC e das baixas concentrações desses elementos nestas amostras.

Os efeitos da heterogeneidade das amostras podem ser demonstrados por meio de uma equação matemática simplificada a partir de um modelo modificado de Blanquet (Blanquet P. 1966, *apud* Tertian e Claisse 1982), que desenvolveu uma teoria baseada na distribuição randômica de partículas não homogêneas.

Essa equação simplificada envolve cálculos simples, mas, as conclusões são similares àquelas obtidas por modelos mais complexos. Aqui, considera-se que a radiação primária é monocromática, que o efeito de intensificação é negligenciável e que a superfície é lisa e polida.

A expressão matemática que descreve a heterogeneidade é dada por:

$$H = \frac{I(a)}{I(a=0)} = \frac{\overline{\mu}_m^* \rho_m}{\overline{\mu}_f^* \rho_f} \times \frac{1 - \exp(-\overline{\mu}_f^* \rho_f^a)}{1 - \sum_i V_i \exp(-\overline{\mu}_i^* \rho_i^a)} \quad (4.1)$$

Onde, H é chamada de função heterogeneidade, $I(a)$ é a intensidade fluorescente total, $I(a=0)$ é a intensidade fluorescente da amostra heterogênea, a é diâmetro equivalente do grão, $\overline{\mu}_m^*$ é o coeficiente efetivo de atenuação da amostra total, $\overline{\mu}_f^*$ é o coeficiente efetivo de atenuação do composto fluorescente, ρ_m é a densidade da amostra, ρ_f é a densidade do composto fluorescente, V_i volume é a fração volumétrica do elemento i no composto, $\overline{\mu}_i^*$ é o coeficiente efetivo de atenuação do elemento i e ρ_i é a densidade do elemento i .

Para uma dada amostra, pode-se verificar que a função heterogeneidade H depende do tamanho da partícula (a) e da composição mineralógica do composto fluorescente ($\overline{\mu}_f^*$).

O efeito de heterogeneidade associado ao tamanho da partícula é conhecido como efeito de tamanho de partícula. A equação mostra que a contribuição fluorescente será diferente para amostras com tamanho de partículas diferentes.

Em amostras onde partículas grandes predominam, a fluorescência ocorrerá em uma única partícula, neste caso, há um decréscimo na intensidade fluorescente principalmente para elementos leves. Para amostras onde predominam partículas menores, a emissão fluorescente será proveniente de mais de uma partícula. Assim, quanto menor o tamanho das partículas menor será o efeito de heterogeneidade.

No caso de uma mistura, as partículas maiores poderão provocar um sombreamento das partículas menores impedindo que o sinal destas seja detectado.

A heterogeneidade associada com a composição mineralógica denomina-se efeito mineralógico e manifesta-se quando o elemento analisado está presente em mais de uma fase. Portanto, quando o analito está presente em mais de um mineral, a intensidade fluorescente geralmente é menor porque nem sempre é possível detectá-lo em todas as fases. Como já foi visto, os raios X são significativamente atenuados pela matriz e existe uma espessura crítica até qual cada elemento pode ser detectado. Se alguma fase (que contenha o analito) estiver além desta espessura, a sua emissão fluorescente não é detectada. Este efeito é mais significativo para elementos leves (Na até Ca, decrescente nesta ordem).

O efeito mineralógico também pode se manifestar quando elementos pesados associados com minerais heterogeneamente distribuídos numa matriz predominantemente leve, como quartzo ou argilominerais, encontram-se como traços. Um exemplo é o elemento-traço cromo quando associado a cromita. Este pode ser o caso de algumas amostras usadas neste trabalho.

As diferenças encontradas entre os resultados da replicatas da mesma de amostra também podem ser associadas à não representatividade da massa de amostras depositada nos filtros, tipicamente de 50 mg. Conforme os certificados dos materiais de referência utilizados a quantidade mínima de amostra recomendada para se obter concentrações certificadas é 200 mg.

As amostras que apresentaram uma soma de concentração mais baixa (GSD-5 e GSD-12) foram as que apresentaram maior número de elementos-traço com concentrações mais elevadas que os valores certificados. Uma explicação para estes resultados é a normalização dos dados, que os força para valores mais altos. A baixa soma de concentração obtida pode estar relacionada aos dados de composição inseridos no programa. Vale lembrar que esses dados foram acrescentados de acordo com os valores recomendados/informativos descritos no certificado dos materiais de referência usados, e, pode ocorrer deles serem diferentes do especificado. Por exemplo, a amostra GSD-12 é caracterizada como sedimento com presença de carbonatos (Tabela 3.1), e a concentração de carbono informado e inserido foi 0,5%, este valor pode ser maior. Portanto o conhecimento da composição da amostra, isto é, o conhecimento sobre os componentes não detectados pela FRX, é importante na obtenção de resultados mais confiáveis.

Os resultados dos elementos S e Cu apresentam concentração acima do valor certificado para quase todas amostras. A alta concentração observada para o Cu provavelmente deve-se a intensidades emitidas pelo branco que apresentou concentrações elevadas para este elemento. No

caso do S, o problema foi atribuído à calibração, o que pode ser corrigido com adição de novos padrões e revisão de sensibilidades.

De uma maneira geral, os resultados dos elementos-traço indicam que embora haja uma tendência dos resultados apresentarem concentrações acima do valor certificado, pode-se determiná-los de forma semi-quantitativa, o que é extremamente positivo, pois, o método de análise é novo e distinto dos usados na certificação das amostras. A heterogeneidade intrínseca dos materiais de referência utilizados, a quantidade não representativa usada e as baixas concentrações de traços não permitem que determinações quantitativas rigorosas possam ser realizadas. É importante ressaltar que o efeito de heterogeneidade mencionado não seria observado em amostras preparadas a partir da filtração de águas naturais, uma vez a amostra no filtro representa o material em suspensão no volume de água coletado.

4.5 Análise de amostras

Amostras de sedimento em suspensão de águas coletadas nos rios Atibaia e Ribeira (SP) foram analisadas para testar o método. Também para evitar os efeitos de heterogeneidade observados com os materiais de referência, preparou-se e analisou-se uma amostra de caulim conforme os materiais de referência. A escolha do caulim deveu-se à sua composição ser preponderantemente caulinita, um dos minerais mais abundantes em sedimentos em suspensão.

Para estas amostras não se dispunha de informações sobre a composição química das amostras como no caso dos materiais de referência, nem tampouco sobre os componentes não analisados. Essas informações adicionais, como já visto, influenciam significativamente os resultados. Para contornar essa situação, optou-se por adicionar informações sobre os componentes não analisados de forma empírica.

Uma amostra de sedimento em suspensão do rio Ribeira foi usada para demonstrar como foram estabelecidas as condições para analisar as demais amostras (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 Composição química para uma amostra natural do vale do Ribeira

	1	2	3	4	5
	Dados inseridos				
			C,H,O,N (40%)	Celulose (40%)	H ₂ O (40%)
Óxido	% m/m				
SiO ₂	34±1	53±1	26±1	27±1	29±1
Al ₂ O ₃	19,0±0,5	30,1±0,5	16±0	17±1	18±1
Fe ₂ O ₃	5,9±0,2	9,4±0,3	5,7±0,3	5,7±0,3	5,8±0,3
K ₂ O	1,3±0,1	2,1±0,2	1,1±0,1	1,1±0,1	1,2±0,1
MgO	1,2±0,1	1,9±0,1	1,0±0,1	1,1±0,1	1,2±0,1
CaO	0,49±0,01	0,78±0,06	0,44±0,03	0,44±0,03	0,45±0,03
Na ₂ O	0,27±0,03	0,42±0,03	0,23±0,02	0,25±0,02	0,27±0,02
Elemento	ppm + erro				
Ti	2600±130	4120±110	2430±70	2440±70	2450±70
S	1790±90	2830±70	1310±30	1350±30	1400±30
Ba	710±150	1120±230	710±150	710±150	710±150
Sb	320±150	510±240	320±150	320±150	320±150
Zn	174±13	276±21	172±13	172±13	172±13
Cl	156±11	248±18	115±9	119±9	123±9
Cu	95±18	150±28	93±17	93±17	93±17
Ni	57±17	90±27	55±17	55±17	55±17
Sr	54±15	85±23	54±15	54±15	54±15
Soma	63,10%	63,10%	91,60%	94,30%	97,30%
	Sem normalização		Normalizados		

O primeiro passo foi analisar a amostra sem nenhuma informação sobre a presença de componentes não analisados e obteve-se uma soma muito baixa conforme a coluna 1 da Tabela 4.9. Na coluna 2 o cálculo foi refeito, normalizando a 100%. Uma outra forma de melhorar essa soma (deixando-a próxima a 100%) é adicionar uma percentagem de algum componente que poderia estar presente na amostra. A percentagem inicial foi definida a partir da diferença entre a soma inicial encontrada e 100 %. O valor encontrado, 36,9%, foi arredondado para 40%.

O passo seguinte para análise de amostras naturais foi definir qual espécie deveria ser adicionada. O método possui opções distintas que podem ser inseridas e ainda uma alternativa onde as espécies de interesse podem ser criadas; cabe ao analista escolher a mais adequada para o tipo de matriz com a qual se está trabalhando.

Partindo do pressuposto que os sedimentos em suspensão devem ter certo conteúdo de água e de matéria orgânica, foram efetuados cálculos inserindo três componentes diferentes: o

primeiro contendo C (82,1%), H (1,3%), O (10,2%) e N (6,4%), o segundo como celulose com 44,4% de C, 49,3% de O e 6,2% de H e o último como água. Os resultados encontram-se na Tabela 3.9, nas colunas 3, 4 e 5, respectivamente.

Pode-se observar que os resultados das colunas estão bastante próximos entre si, com exceção da coluna 2. As maiores diferenças foram obtidas para os óxidos de Si e Al, presentes em maior concentração. Essas diferenças são refletidas diretamente no valor da soma total de concentração encontrada. Nos traços, as concentrações obtidas são praticamente as mesmas (excluindo-se a coluna 2), apenas para o enxofre e cloro, coluna 1, os valores estão diferentes dos demais.

Essa semelhança nos resultados demonstra que o método analítico é bastante robusto, ou seja, apresenta resultados bastante coerentes a despeito dos dados inseridos. Os resultados da coluna 2 demonstram que a normalização com uma soma tão baixa é totalmente inadequada e esse procedimento exige cuidado para ser executado.

Na amostra analisada (Tabela 4.9) observou-se que a concentração de sílica é significativamente mais baixa do que nos materiais de referência analisados. A baixa concentração de sílica no MPS pode estar associada com a presença de matéria orgânica conforme observado por Dekov *et al.* (1998).

Pode-se concluir que para obter dados mais consistentes e confiáveis o ideal seria efetuar a caracterização completa da amostra, isto é, dosar os prováveis elementos presentes (C, N e H) na amostra e não medidos na FRX, e informar os dados obtidos durante os cálculos. Entretanto, na ausência destes dados adicionais, a sua introdução empírica ainda permite obter resultados razoáveis.

4.5.1 Amostras do rio Atibaia

Amostras de águas naturais foram coletadas na cidade de Paulínia, SP – Figura 4.1.

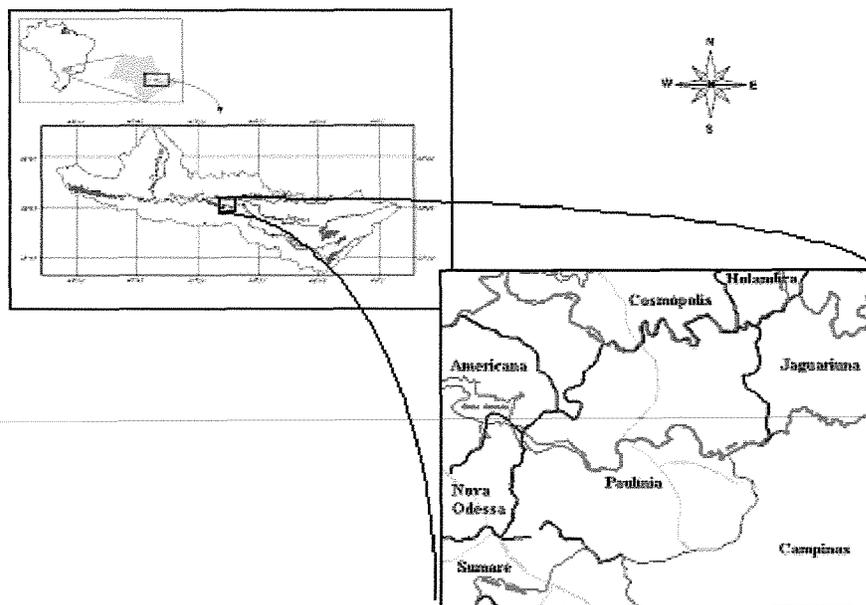


Figura 4.1 Localização do Município de Paulínia (Disposição Federal, Estadual e na bacia hidrográfica). Fonte: Bocarde, F. 2001

A coleta foi realizada um dia após uma chuva intensa, em dois locais: na ponte sobre o rio Atibaia, coordenadas $47^{\circ}09'40''$ S e $22^{\circ}44'05''$ W, e, numa planície de inundação do rio Atibaia, chamada mini-pantanal, coordenadas $22^{\circ}44'05''$ S e $47^{\circ}12'28''$ W.

Um balde de polietileno de alta densidade (capacidade 20 L), ambientado com a água do próprio rio, foi usado para coletar as amostras. As amostras foram armazenadas em frascos de PET (polietileno tereftalato) com capacidade de 1 L.

No laboratório, as amostras foram filtradas inicialmente através de uma membrana de 63 μm para separar materiais grosseiros, constituídos principalmente por quartzo e matéria orgânica (Valência 2000), dos sedimentos finos. A concentração média de material particulado fino em suspensão foi de 22 mg L^{-1} na amostra coletada sobre a ponte e de 16 mg L^{-1} na amostra coletada no mini-pantanal. O pH das amostras foi medido no laboratório duas horas após a coleta, sendo de 7,2 para amostra coletada na ponte e 7,6 para amostra coletada no mini-pantanal.

Duas filtrações foram efetuadas para cada amostra. Os resultados obtidos estão na Tabela 4.10. As concentrações obtidas ficaram todas dentro do mesmo intervalo, considerando-se o erro associado aos resultados.

Tabela 4.10 Resultados da análise de sedimentos em suspensão do rio Atibaia

Óxido	Mini-pantanal		Ponte	
	1	2	1	2
	% m/m			
SiO ₂	22,6±0,5	22,0±0,5	24±0,5	24,2±0,6
Al ₂ O ₃	19,3±0,4	19,0±0,4	21,0±0,5	21,0±0,5
Fe ₂ O ₃	11,0±0,3	11,0±0,4	9,7±0,4	10,1±0,5
CaO	1,3±0,1	1,3±0,1	0,95±0,07	1,01±0,07
TiO ₂	0,73±0,02	0,74±0,02	0,75±0,02	0,78±0,02
MgO	0,62±0,05	0,56±0,04	0,52±0,04	0,48±0,04
Na ₂ O	0,52±0,04	0,40±0,03	0,28±0,02	0,24±0,02
K ₂ O	0,51±0,05	0,51±0,05	0,51±0,05	0,51±0,05
MnO	0,16±0,01	0,13±0,01	0,24±0,01	0,18±0,01
Elemento	ppm			
S	14200±100	13800±100	9250±100	9270±90
Zn	691±43	669±30	621±46	636±34
Cu	474±59	436±40	310±62	338±44
Cl	492±36	320±27	306±37	155±29
V	226±22	206±15	195±23	192±17
Ni	132±57	121±39	124±60	117±43
Sr	130±51	132±37	66±54	139±39
Ba			1780±570	1170±410
	normalizados		sem normalização	
soma	92,6 %	98,8%	99,5%	100,8%
Dados inseridos	35% H ₂ O e 4% de C			

De uma maneira geral, os resultados obtidos foram concordantes para as duas alíquotas de cada amostra, ou seja, os elementos ficaram na mesma faixa de concentração, demonstrando a precisão do método. Os resultados de Cl apresentaram diferenças entre as duplicatas, mas nenhuma explicação razoável foi encontrada para este comportamento. Observa-se também que no MPS há concentrações de enxofre próximas de 1%.

A cidade de Paulínia é um dos maiores pólos petroquímicos da América Latina, e, está sujeita a emissão de SO₂ na atmosfera. A presença de uma alta concentração de enxofre nos resultados pode ser relacionada com essa emissão, sua combinação com água e precipitação, na forma de chuva (acidificada), sobre o rio Atibaia. O rio Atibaia, apesar de ser um importante

manancial responsável pelo abastecimento de cerca de 10 milhões de pessoas no Estado de São Paulo, também é poluído em virtude de despejos de esgotos das cidades da região e resíduos industriais principalmente da cidade de Paulínia, portanto, a alta concentração de enxofre também pode estar associada a efluentes industriais provenientes do tratamento de limpeza/purificação do petróleo. Não é possível atribuir a concentração de S observada a uma causa específica, sugerindo que investigações mais detalhadas deveriam ser efetuadas.

4.5.2 Amostras do rio Ribeira

Amostras de material particulado fino em suspensão, provenientes do rio Ribeira, cujo percurso encontra-se na Figura 3.2, também foram analisadas. O Vale do rio Ribeira é uma região onde são encontradas elevadas concentrações de metais e metalóides nos solos e sedimentos, em especial de chumbo, que apresenta um histórico de exploração e beneficiamento na região. Esta é uma área de grande interesse ambiental e com vários estudos já realizados.



Figura 4.2 Localização do vale do rio Ribeira (<http://www.socioambiental.org/website/index.cfm>)

Cinco amostras, coletadas em lugares e épocas do ano diferentes foram usadas. Na Tabela 4.11, há informações relativas ao local e época de coleta das amostras de água e a quantidade de material em suspensão encontrada para cada amostra. Os resultados da análise das amostras por FRX encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.11 Concentração de sólidos em suspensão para amostras do rio Ribeira

Localização	Data	Concentração de sólidos em suspensão	Concentração dos particulados finos (< 63 µm)
			mg L ⁻¹
Eldorado	05/09/02	18	3
Iporanga	27/02/02	15	3
Eldorado	09/03/01	82	21
Adrianópolis	02/02/02	37	5
Iporanga	07/09/02	8	1

Percebe-se, com os dados da Tabela 4.11, que a quantidade de material grosseiro em suspensão (> 63 µm) é muito maior que os particulados finos. Conforme esperado, na época de chuva a quantidade de sólidos em suspensão aumenta.

A quantidade de sólidos em suspensão encontrada por Moraes (1997) na região de Sete Barras-SP (entre Eldorado, Registro e Juquiá) é, arredondando, 100 mg L⁻¹, para época de chuvas. Esse valor se aproxima da quantidade encontrada em Eldorado (82 mg L⁻¹) na mesma época. A massa encontrada para os particulados finos é muito baixa quando comparada com as amostras de Paulínia e com a massa de MRC usadas na preparação do filtro; entretanto, ela foi suficiente para formar uma camada uniforme sobre o filtro, sem apresentar falhas. Como o valor dessa massa também é inserido, a análise foi feita normalmente sem nenhum tipo de restrição.

Tabela 4.12 Resultados da análise das amostras do rio Ribeira por FRX

	Eldorado (seca)	Iporanga (chuva)	Eldorado (chuva)	Adrianópolis (chuva)	Iporanga (seca)
Óxido					
SiO ₂	31,4±0,5	34±1	44±1	37,6±0,5	43,8±0,6
Al ₂ O ₃	19,1±0,4	20,7±0,4	24,9±0,5	23,0±0,5	26,8±0,5
Fe ₂ O ₃	10,1±0,3	9,01±3,0	10,4±0,3	11,4±0,4	18,3±0,4
K ₂ O	1,9±0,1	2,2±0,1	2,6±0,2	2,3± 0,2	3,2±0,2
MgO	1,1±0,1	1,2±0,1	1,4±0,1	1,0±1,1	1,5±0,1
CaO	1,0±0,1	0,9±0,1	0,6±0,0	0,8±0,1	
Elemento					
Ti	5670±140	6010±105	6630±170	6560±170	10300±200
S	6320±110	2210±80	1720±40	1500±70	4950±180
Mn	3420±300	2850±270	2290±50	2760±200	9000±1400
Zn	4380±750	2580±760	848±99	2840±500	4770±580
Cl	476±40	469±36	181±13	569±33	2250±90
Soma	100,6%	99,9%	99,9%	100,2%	102,5%
Dados inseridos (%)	1 C e 30 H ₂ O	2 C e 26 H ₂ O	1 C e 13 H ₂ O	1 C e 20 H ₂ O	

Observando a Tabela 4.12, e notória a alta concentração de zinco para as amostras, que pode ser explicada porque a região das cabeceiras do rio Ribeira é uma província mineral de Pb-Zn-Ag. Esses resultados devem ser vistos como semi-quantitativos uma vez que as amostras foram analisadas muito tempo depois da coleta, em dezembro de 2002. O coeficiente de partição (K_d) nesse tipo de amostra varia rapidamente com o tempo de armazenamento e forma de condicionamento das amostras (Lu Y. & Allen H. E. 2001, Chen Y. & Buffle J. 1996).

As concentrações de zinco e ferro obtidas nos sedimentos em suspensão das amostras de água coletadas em Eldorado são altas se comparadas com as concentrações destes elementos encontradas para sedimentos em suspensão por Moraes: 241 ppm para Zn e 4,9% para Fe. Além desses elementos, ele conseguiu resultados de concentração para Pb (180 ppm) e Cu (71 ppm). Esse autor coletou um volume de 5 litros de água de rio, deixou o sedimento decantar, retirou o sobrenadante com ajuda de um sifão e obteve uma massa de 598 mg de sedimento que foi atacado com água régia e analisado por espectrofotometria de absorção atômica. Aqui, é importante salientar que a região possui uma geologia bastante variada e uma comparação de resultados entre distintas localidades, mesmo que próximas, não é recomendada como meio de verificar a exatidão de um resultado analítico.

4.6 Amostra de caulim

Uma amostra de caulim, constituída praticamente só caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), um argilomineral representativo de materiais particulados em suspensão, também foi analisada. A amostra de caulim, é proveniente da Mina do PPSA (Pará Pigmentos SA), pertencente à Companhia de Mineração Vale do Rio Doce, e localizada no município de Ipixuna, PA. Os resultados encontram-se na Tabela 4.13, onde nas colunas 1, 2 e 3 encontram-se os resultados obtidos, os quais são comparadas com concentrações (colunas 5 e 6) fornecidos por Angélica (2002), para caulim do mesmo horizonte.

Tabela 4.13 Resultado da análise da amostra de caulim

	1	2	3	5	6
Óxido		% mm + erro		% m/m	
SiO ₂	46,8±0,8	46,3±0,6	46,4±0,6	47,85	45,69
Al ₂ O ₃	40,9±0,7	40,6±0,6	40,5±0,5	36,37	37,90
TiO ₂	1,79±0,04	1,77±0,04	1,83±0,04	1,00	0,94
Fe ₂ O ₃	0,94±0,10	0,92±0,10	0,94±0,10	0,86	1,05
K ₂ O	0,10±0,01	0,10±0,01	0,09±0,01		
MgO	0,10±0,01	0,08±0,01	0,08±0,06		
CaO	0,047±0,004	0,046±0,003	0,043±0,003		
elemento		ppm + erro			
Ba	258±83	601±79	216±65		
Pb	111±30	156±28	165±24		
Cu	67±10	85±10	73±8		
Sr	57±11	57±11	70±0		
Ni	33±11	40±11	33±9		
Zn	20±9	38±9	30±7		
H ₂ O (%)		10		13,00	13,70

O valor de água utilizado nos cálculos foi introduzido empiricamente é menor que o valor teórico esperado, pois se sabia que não se tratava de caulinita pura. A exatidão dos resultados não pode ser verificada, pois, apesar das amostras serem do mesmo horizonte, elas não foram retiradas do mesmo local. Se o resultados de sílica e alumina são comparados com as

concentrações esperadas, 46,5% e 39,5%, respectivamente, os de sílica apresentam boa concordância, enquanto os de alumina estariam um pouco mais elevados. Conforme pode ser observado, o caulim apresenta titânio e ferro. A concentração relativamente elevada de titânio é própria do caulim utilizado (Sousa 2000). Foi possível obter resultados para outros elementos, inclusive alguns traços de Pb, Sr, Zn, Cu e Ni.

O interessante nesta amostra é notar que as concentrações nos diferentes filtros, para um mesmo elemento, apresentam uma excelente concordância indicando que essas são amostras bastante homogêneas e que neste caso é possível reproduzir resultados.

5 CONCLUSÕES

O método de análise de sedimentos em suspensão de águas desenvolvido, empregando a espectrometria de fluorescência de raios X, permite que se obtenha resultados quantitativos para os seguintes elementos maiores (Si, Al, Fe, K, Ca, Ti, S, Mn, Mg e Na), assim como de alguns elementos-traço (p.ex., As, Cu, Zn e Pb), caso a sua concentração não seja muito baixa ($\sim >100$ ppm).

Os efeitos de matriz inerentes à técnica de raios X foram corrigidos com um método baseado em parâmetros fundamentais. Com o mesmo método foi possível corrigir os efeitos associados com a quantidade reduzida de amostra depositada nos filtros (em geral, algumas dezenas de miligramas) e a presença do filme plástico de proteção. As maiores dificuldades encontradas devem-se à interferência de elementos de interesse, também presentes no porta-amostra, nos filtros e no filme de proteção. Alguns destes efeitos puderam ser corrigidos, mas a presença de fósforo no filme não permitiu que se determinasse este elemento nas amostras.

Uma calibração dedicada foi preparada empregando materiais de referência certificados de sedimentos e solos. O mesmo tipo de amostra foi analisado para avaliar a exatidão e homogeneidade na preparação das amostras. Solos e sedimentos são intrinsecamente heterogêneos quando pequenas quantidades de amostra são consideradas, mas foi possível selecionar algumas amostras, preparadas em triplicata, para serem usadas como padrões e obter a calibração dedicada. Para a obtenção de dados quantitativos confiáveis, é necessário informar a massa de amostra depositada e dados de composição de elementos não medidos na FRX, como C, H e N. Mas na ausência de dados destes componentes, eles podem ser informados empiricamente, o que resulta numa incerteza final maior.

O método proposto é indicado quando se deseja monitorar e estudar ambientes aquáticos, nos quais é necessário analisar um grande número de amostras, por ser rápido e simples.

O método também pode ser empregado na análise de quaisquer amostras insolúveis em água, e cuja quantidade disponível não seja suficiente para preparações convencionais utilizadas na FRX (vidros ou pastilhas).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angélica, R.S. 2002. Minerais Industriais nas regiões Norte e Meio Norte do Brasil: Avaliação Global, estudos de ocorrências e aplicações. Relatório Final de Período, Bolsa de Produtividade em Pesquisa, CNPq, processo 300273/1990-8).
- Benoit G., Hunter K.S., Rozan T.F. 1997. Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwaters. *Analytical chemistry*, **69**: 1006-1011
- Birks L. S. 1969. *X-ray spectrochemical analysis*. Interscience, New York, 143 pp.
- Bocarde F. 2002. *Análise dos Conflitos: Uso e Ocupação da Terra e Fragilidade de Aquíferos em Paulínia, SP, Brasil*. Exame de Qualificação, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 42 p.
- Bourg A.C.M. 1988. Adsorption of trace elements by suspended particulate matter in aquatic systems. In: West T.S. & Nurnberg H.W. (eds.) *The Determination of Trace Metals in Natural Waters*. Oxford, Blackwell, Scientific Publications, pp.: 257-284
- Brown G.E., Parks G.A.Jr., O'Day P.A. 1995. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. In: Vaughan D.J. & Patrick R.A.D. (eds.) *Mineral Surfaces*. Chapman & Hall, pp.: 129-174
- Chakravorty R. & Grieken R.V. 1986. Radiochemical Study of Cd, Co and Eu Co-precipitation with iron hydroxide in seawater. *Mikrochimica Acta*, **3**: 81-87
- Chen Yu-Wei & Buffle J. 1996. Physicochemical and microbial preservation of colloid characteristics of natural water samples II: physical and microbial evolution. *Wat. Res.*, **30**: 2185-2192
- Crawford R.J., Mainwaring D.E., Harding I.H. 1997. Adsorption and co-precipitation of heavy metals from ammoniacal solutions using hydrous metal oxides. *Colloids and Surfaces*, **126**: 167-179
- Criss J.W. & Birks L.S. 1968. Calculation Methods for fluorescent X-Ray Spectrometry: Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters. *Analytical Chemistry*, **40**: 1080-1086
- Dekov V.M., Araújo F., Grieken R.V., Subramanian V. 1998. Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). *The Science of the Total Environment*, **212**: 89-105

- Fitton G. 1997. X-ray fluorescence spectrometry. *In: Gill Robin (ed.) Modern analytical geochemistry.* Chapman & Hall, pp.: 104-108
- Forstner U. 1983. Pollution in Rivers and Estuaries. *In: Thorton Iain (ed.) Assessment of Metal.* London, Academic Press, pp.: 395-418
- Grassi M.T., Shi B., Allen H.E. 2000. Partition of copper between and particulate phases using aluminum oxide as an aquatic model phase: effects of pH, solids and organic matter. *Journal Brazilian Chemical Society*, **11**: 516-524
- Harvey D.T. & Linton R.W. 1984. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of adsorbed zinc on amorphous hydrous ferric oxide. *Colloids and Surfaces*, **11**: 81-96
- Hettipathirana T.D., Smith L.H., Norrish K. 2001. Simultaneous determination of low parts-per-billion level Pb and As in waters using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Applied Spectroscopy*, **55**: 298-306
- Hinrichs J. Dellwing O. Brumsack H.J. 2002. Lead in sediments suspended particulate matter of the German bight: natural versus anthropogenic origin. *Applied Geochemistry*, **17**: 621-632
- Holmes G.S. 1981. The limitations of accurate thin-film X-ray fluorescence analysis of natural particulate matter – problems and solutions. *Chemical Geology*, **33**: 333-353
- Horowitz A.J. 1996. Problems Associated with Using Filtration to Define Dissolved Trace Element Concentration in Natural Water Samples. *Environ. Sci. Technol.*, **30**: 954-963
- Huang T.C. 1991. Thin-film characterization by X-Ray fluorescence. *X-ray Spectrometry*, **20**: 29-33
- Ingri J. & Widerlund, A. 1994. Uptake of alkali and alkaline-earth elements on suspended iron and manganese in the Kalix River, northern Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 5433–5442
- Jenkins R. 1999. *X-Ray Fluorescence Spectrometry.* John Wiley & Sons, New York, 207 pp.
- Kane J.S. 1991. Quality control and reference sample data bases. *Geostand. News.*, **15**: 33-42
- Karthikeyan K.G., Elliot H.A., Chorover J., 1999. Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science*, **209**: 72-78
- Kataoka Yoshiyuki. 1989. Standardless x-ray fluorescence spectrometry (fundamental Parameter Method using Sensitivity Library). *Rigaku Journal*, **6**: 33-40

- Klockenkämper R. & Bohlen A. 1992. Total Reflection X-ray Fluorescence – an Efficient Method for Micro-, Trace and Surface Layer Analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7**: 273-279
- Knöchel A. 1990. TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparison and applications. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**: 614-61
- Lachance G.R. & Claisse Fernand. 1998. *Quantitative x-ray fluorescence analysis: theory and application*, John Wiley & Sons, New York, 402 pp.
- Lartiges B.S., Deneux-Mustin S., Villemin G., Mustin C., Barrès O., Chamerois M., Gerard B., Babut M. 2001. Composition, Structure and Size Distribution of Suspended Particulates from the Rhine river. *Wat. Res.* **3**: 808-816
-
- Lofts S. & Tipping E. 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**: 2609-2625
- Lu Y. & Allen H.E. 2001. Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters. *The Science of the Total Environment*, **277**: 119-132
- Moraes R. P. 1997. *Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil*. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 94 p.
- Morel F. M. M. & Hering J. G. 1993. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 588 pp.
- Morrison M.A. & Benoit G. 2001. Filtration Artifacts Caused by Overloading Membrane Filters. *Environmental Science & Technology*, **35**: 3774-3779
- Nagata N. 2001. *Uso de Métodos de Calibração Multivariada na Análise de Amostras de Interesse Industrial e Espécies de Importância Ambiental por Fluorescência de Raios X*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 174 p.
- Nagata N., Bueno M.I.M.S., Peralta-Zamora P.G. 2001. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. *Química Nova*, **24**: 531-539
- Ödman F., Ruth T., Pontér C. 1999. Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater, Part I, Major elements. *Applied Geochemistry*, **14**: 301-317

- Omote J., Kohno H., Toda K. 1995. X-ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples. *Analytica Chimica Acta*, **307**: 117-126
- Potts P. J. 1992. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie, New York, 622 pp.
- Salomons W. & Forstner U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York, 349 pp.
- Sherman J. 1955. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, **7**: 283-306
- Shiraiwa R. & Fujino N. 1966. Theoretical calculation of Fluorescence X-ray intensities in Fluorescent X-ray Spectrochemical Analysis. *J. Journal of Applied Physics*, **5**: 866-1966
- Smith K.S. 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relative to mineral deposits. *Reviews in Economic Geology*, **6A**: 161-183
- Sousa D. J. L. 2000. *Caracterização geológica, mineralógica, química e física do Caulim da Mina da RCC – Rio Capim Caulim*. PA. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 132 p.
- Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley-Interscience, New York, 428 pp.
- Sujatha S.D., Sathyanarayanan S., Satish P.N. Nagaraju D. 2001. A sewage and sludge treated lake and its impact on the environment. Mysore. India. *Environmental Geology*, **40**: 1209-1213
- Swallow K.C., Hume D.N., Morel F.M.M. 1980. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environmental Science & Technology*. **14**: 1326-1331
- Tertian R. & Claisse F. 1982. *Principles of Quantitative X-ray fluorescence analysis*. Heyden & Son, London, 385 pp.
- Turekian K. K. 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**: 1139–1144
- Valencia E.P.E. & Nascimento Filho V.F. 2000. Caracterização Química do Material Particulado Fino em Suspensão dos Rios Piracicaba e Atibaia, São Paulo, através da Fluorescência de Raios X. In: SARX 2000/VII Seminário Latino Americano de Análises por técnicas de Raios X, São Pedro-SP, *Resumos Expandidos*, s.n.
- Warren L. & Haack E.A. 2001. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, **54**: 261-320

Web 1. Rosseau R. *Standarless Programs*. 14, 18, 20, 26 e 28 de março de 2002
<http://listserv.syr.edu/archives/xrf-l.html>

Web 2. Jongh W. *Standarless Programs*, 14 de março de 2002
<http://listserv.syr.edu/archives/xrf-l.html>

Wegrzynek D., Holynska B., Pilarski T.1993. The fundamental parameter method for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of intermediate thickness samples with the use of monochromatic excitation. *X-ray Spectrometry*, **22**: 80-85

Windom H.L., Byrd J.T., Smith R.G., Huan F. 1991. Inadequacy of NASQAN data for assessing metal trends in the Nation's rivers. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 1137-1142
